This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Liber Bibliothecae Collegii B.M. Magdalenae.

91. Y. 15.

6000320490

CANCELLED.

Collegium Sti Mariae Magdalenae
apud Oxonienses

CA

Liber Bibliothecae Collegii B.M. Magdalenae.

91. Y. 15.

6000320490

CANCELLED.

CANCELLED.

A23. e. 735

CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

über die

KNOCHEN UND ZÄHNE

des

MENSCHEN und der WIRBELTHIERE,

mit

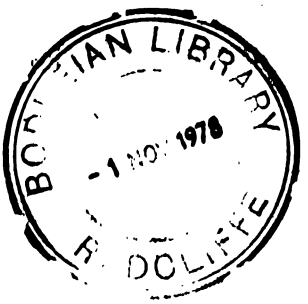
Rücksichtnahme auf ihre physiologischen und pathologischen Verhältnisse,

von

Dr. Freiherrn Ernst v. Bibra.

Mit fünf Tafeln Abbildungen in Stahlstich.

Schweinfurt, 1844.
Im Verlage des Kunstverlags.



ich'schen Buchdruckerei in Schweinfurt.

Vorwort.

Nur wenig Einleitendes habe ich der gegenwärtigen Abhandlung, welche ich dem wissenschaftlichen Publikum übergebe, vorauszusenden.

Es ist bekannt, dass mehrere schöne Untersuchungen über die menschlichen Knochen bereits von älteren und neueren Chemikern unternommen worden sind. Desto spärlicher sind hingegen die Analysen von Thierknochen, welche man bis jetzt angestellt hat.

Ich weiss nicht, ob Jemand der Meinung ist, dass die Chemiker, welche sich mit der Thierchemie beschäftigen, allein den menschlichen Organismus zum Gegenstand ihrer Untersuchungen machen sollen, oder dass diess so lange geschehen soll, bis in diesem Betrachte nichts mehr zu wünschen übrig seyn wird.

Ich aber glaube, dass vergleichende Untersuchungen nur von Nutzen für die Wissenschaft seyn können, und besonders wenn sie mit Substanzen angestellt werden, deren Zusammensetzung keine grosse Schwierigkeiten für die Analyse bietet, über welche nicht viele verschiedene Ansichten aufgestellt werden können, und welche mithin, eben wie die Knochen, solche Vergleichungen jetzt schon mit Sicherheit gestatten.

Ich habe in diesem Sinne die nachfolgende Arbeit über die Knochen der Wirbelthiere unternommen und mich unausgesetzt fast drei Jahre mit derselben beschäftigt. Dass ich dabei auch menschliche Knochen untersucht habe, versteht sich wohl von selbst.

Diesen Analysen habe ich eine Reihe von Untersuchungen über pathologische und fossile Knochen hinzugefügt und zugleich durchgängig die Arbeiten angegeben, welche bereits über ähnliche Gegenstände vorhanden, und welche mir zugänglich waren.

Im strengsten Sinne des Wortes war ich hierbei auf meine eigene Büchersammlung beschränkt, und keine fremde Privatbibliothek, noch weniger aber ein öffentlicher Bücherschatz standen mir zu Gebot.

Wer der Meinung ist, dass man in solchen Fällen sich wissenschaftlicher Arbeiten gänzlich enthalten solle, dem habe ich Nichts zu erwidern.

Andersdenkende mögen entschuldigen, wenn ich vielleicht eine oder die andere schon vorhandene

Arbeit aus dem angegebenen Grunde nicht berücksichtigt haben sollte.

Bei den mikroskopischen Zeichnungen, welche ich beigegeben habe, sind bei den ersten drei Tafeln nur schwache Vergrösserungen angewendet worden. Es haben deshalb die Knochenkörperchen dort geringere Deutlichkeit; diess hat aber wenig auf sich, indem sich dieselben fast bei allen Knochen ziemlich gleich sind. Es konnten aber so grössere Flächen der behandelten Knochen vor Augen gebracht, und die gegenseitige Gruppirung der Markkanälchen und Körperchen deutlich gemacht werden, welches ich dort besonders beabsichtigte.

Bei der allerdings nicht unbedeutenden Menge von Untersuchungen, welche ausgeführt werden müssen, kam mir der Umstand zu Hülfe, dass ich, frei von allen anderen Berufsgeschäften, meine ganze Zeit auf dieselben verwenden konnte. Ich fühle mich aber veranlasst, dankend zu erwähnen, dass mein Freund, Hr. Dr. F. Braun, der sich gegenwärtig auf einer wissenschaftlichen Reise nach Neuseeland befindet, den Sommer 1842 hindurch in meinem Laboratorium zugebracht und allen zu jener Zeit ausgeführten Analysen mitarbeitend beigewohnt hat.

Was das Material zu den Untersuchungen anbelangt, so haben mich viele verehrte Freunde mit Beiträgen erfreut, und ich bringe solchen den freundlichsten Dank für ihre Güte. Manches musste auch von Händlern er-

standen werden; mein Aufenthalt auf dem Lande aber hat mir Gelegenheit gegeben, die Knochen vieler bei uns lebender Thiere im frischen Zustande zu bekommen, und so wurde auf mancherlei Wegen eine ziemliche Anzahl von Knochen, deren Analysen, wenn sich auch unvermeidliche Lücken zeigen, wie solches z. B. bei den Reptilien und Fischen der Fall, doch für die warmblütigen Thiere eine, wie ich hoffe, ziemlich ausreichende Uebersicht gewähren.

Schwebheim, im Mai 1844.

v. Bibra.

Inhaltsverzeichniss.

Struktur der Knochen und Zähne.

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	2
Markkanälchen	11
Knochenkörperchen	20
Markkanälchen und Knochenkörperchen in pathologischen Knochen	29
Knochenknorpel	41
Stoffwechsel der Knochen	44
Zahnknochen	64
Rindensubstanz	69
Zahnschmelz	72
Thierzähne	75

Bestandtheile der Knochen.

Phosphorsaure Kalkerde	93
Phosphorsaure Talkerde	94
Kohlensaure Kalkerde	97
In Wasser lösliche Salze	98
Eisen	101
Fluor	101
Kali	104
Thonerde	105
Fett	105
Kieselerde	106
Arsen	107
Milchsäure	107
Untersuchungsmethode	107

Analysen von Säugethierknochen.

	Seite		Seite
Gürtelthier	123	Robbe	139
Eichhorn	124	Fischotter	140
Hausmaus	125	Hausmarder	140
Hausratte	125	Iltis	141
Hamster	125	Katzenfrettel	142
Hase	126, 127	Katze	142—144
Kaninchen	128	Löwe	145
Reh	129, 130	Hund	145—147
Hirsch	131	Fuchs	148, 149
Elennthier	132	Wolf	149
Schaf	132, 133	Dachs	150
Ziege	133	Bär	150
Ochse	134, 135	Igel	150
Büffel	136	Maulwurf	151
Pferd	136, 137	Fledermaus	151
Schwein	138	Affe	152, 153
Delphin	139	Mensch	154—159

Verhältniss der compacten und spongiösen Substanz . . 160, 161
Analysen von Säugethierknochen, angestellt v. andern Beobachtern 162
„ von menschlichen Knochen . . . . . 162—169

Schlüsse aus den Analysen der Säugethierknochen.

Gegenseitiges Verhalten der organischen und anorganischen Substanz 170
Verhalten der organischen und anorganischen Substanz in Bezug auf das verschiedene Alter 173
Bei einem und demselben Individuum 176
Verhalten der einzelnen Bestandtheile der Knochenerde . . 180
Fett der Säugethierknochen 186

Analysen von Vogelknochen.

	Seite		Seite
Kakadu	189	Wiedhopf	192
Papagei	190	Baumklette	192
Grünspecht	190	Drossel	192
Buntspecht	190	Goldamsel	193
Eisvogel	191	Dorndreher	194

	Seite
Staar	194
Sperling	194—196
Nebelkrähe	196
Elster	197
Ziegenmelker	198
Eulen	198—200
Falke	201
Aar	201
Lämmergeier	201
Habicht	202
Fasan	202
Haushuhn	203
Truthuhn	204
Rebhuhn	204
Haustaube	205
Holztaube	206
Turteltaube	207
Rohrdommel	207
Reiher	208
Waldschnepfe	209
Kibitz	209
Wasserläufer	210
Blässhuhn	210
Ente	211, 212
Gans	212, 213
Schwan	213

Schlüsse aus den Analysen der Vogelknochen.

Gegenseitiges Verhalten der organischen u. anorganischen Substanz	214
In Bezug auf das Alter	216
Bei einem und demselben Individuum	217
Verhalten der einzelnen Bestandtheile der Knochenerde	220
Fett der Vogelknochen	221

Analysen von Reptilienknochen.

	Seite
Axolotel	225
Erdsalamander	226
Wassersalamander	227
Pipa	227
Landkröte	228
Hornfrosch	228
Wasserfrosch	229
Laubfrosch	230
Ringelnatter	230
Corallennatter	231
Blindschleiche	232
Chamäleon	233
Grüne Eidechse	234
Landschildkröte	235
Schlüsse aus den Analysen der Reptilienknochen	237

Analysen von Fischknochen.

	Seite
Neunauge	243
Hay	244
Flussaal	245
Scholle	246
Kabeljau	246
Aalraupe	247
Wetterfisch	247
Karpfe	248, 249
Lachs	250
Hecht	250, 251
Barsch	251
Hausen	252
Stör	252
Analysen angestellt von anderen Beobachtern	253, 254

Schlüsse aus den Analysen der Fischknochen.

Seite

Gegenseitiges Verhalten der org. und anorganischen Substanz . 255
Bestandtheile der anorganischen Substanz 256

Analysen der Zähne.

	Seite		Seite
Hase . .	262	Wolf . .	272, 273
Hirsch . .	262	Fuchs . .	274
Ziege . .	263	Löwe . .	274
Ochse . .	264, 265	Bär . . .	275
Pferd . .	265, 266	Menschenzähne	275, 276
Schwein . .	267	Crokodil . .	277
Elephant . .	268, 269	Sägefisch . .	277
Delphin . .	269	Flusshecht . .	278
Robbe . .	270	Lippfisch . .	278
Marder . .	270	Scholle . .	278
Hund . .	271		

Analysen, angestellt von anderen Beobachtern . . 279—281
Organische u. anorganische Substanz der Zähne im gegenseitigen Verhältniss 281
Anorganische Substanz der Zähne überhaupt . . 284

Pathologische Knochen.

Rhachitis 291
Osteomalacie 292
Knochenbrüchigkeit 294
Caries 295
Anchyloris 301
Necrose 302
Exostose 303
Accidentelle Zahnbildung 303
Atrophie 304
Callus 305

Analysen pathologischer Knochen, von anderen Beobachtern angestellt 307
Rhachitis 313
Osteomalacie 316
Arthritis 319
Callus 322

Fossile Knochen.

Seite

Cervus megaceros 333, 334
Rhinoceros 335, 336
Sus 336
Elephas primigenius 337, 338
Ursus spelaeus . . . . . 342—344
Canis 345
Schildkröte 346
Nothosaurus 346
Saurier 347

Fossile Zähne

von

Rhinoceros 348
Hyppopotamus 349
Elephas . . . . . 349—351
Ursus spelaeus 352
Acrotus Ag. Fischzahn 353

Menschenknochen aus einem alten Grabhügel . . 354
Knochen aus einem Torfmoore . . . 356
Knochen einer Fettleiche 358
Knochen einer ägyptischen Mumie . . . 366
Analysen fossiler Knochen, angestellt von andern Beobachtern 372—377
Bestandtheile fossiler Knochen überhaupt . 377—385

Organische Substanz der Knochen.

Knochenknorpel 389
Analysen von Glutin . . . . 390—393
Knochenknorpel des Ochsen . . . 394
» der Pipa 394
» des Karpfen . . . 395
Schwefelgehalt des Knochenknorpels . . . 395
Leimbildung . . . . . 396—402
Verhalten des Glutins gegen Reagentien . . 402
Chondrin 406
Analysen von Chondrin 408
Verhalten desselben gegen Reagentien . . . 409

	Seite
Analysen von Rippenknorpeln	412
des Kalbes	413
des Pferdes	413
des Fuchses	413
des Hundes	414
des Marders	414
der Hauskatze	414
des Löwen	415
des Menschen	415—417
Verhalten von Knochenknorpellösungen verschiedener Thiere gegen Reagentien	419
des Menschen	420—421
des Ochsen	422
des Löwen	422
des Bären	423
des Hundes	423
des Rehes	423
des Reihers	423
der Pipa	423
der Schildkröte	424
des Hay's	424
des Kabeljau	424
des Hechtes	424
des Karpfen	425
der Scholle	425
Pathologische Knochen	426
Verhalten von Chondrin gebenden Knorpel	427
Nachtrag	429
Erklärung der Abbildungen	431—435
Berichtigungen	436

Struktur

der

Knochen und Zähne.

Struktur der Knochen.

In den nachfolgenden Blättern werden vorzüglich die chemischen Eigenschaften der Knochen abgehandelt werden.

Nichts destoweniger halte ich es nicht für ganz überflüssig, eine kurze Uebersicht dessen voraus zu schicken, was über die Structur der Knochen bekannt ist, wenn gleich wohl mit Sicherheit von dem überwiegenden Theile der Leser angenommen werden kann, dass sie mit dem mikroskopischen Baue derselben vollkommen vertraut sind.

Man hat, so viel mir bekannt ist, bisher vorzugsweise sein Augenmerk auf die menschlichen Knochen gerichtet, und es ist dies sowohl in chemischer als in histologischer Beziehung geschehen, obgleich auch die Thierknochen von einzelnen Beobachtern untersucht worden sind; so z. B. von *J. Müller*, der die bekannten ausgezeichneten Arbeiten über die Knochen, und besonders über die Knorpel lieferte.

Ich habe, wie man in dem Folgenden sehen wird, meist Thierknochen untersucht, und dabei die Wahrnehmungen *Müller's* durchweg bestätigt gefunden, wenn ich mit den Knochen der Thierarten arbeitete, die dieser untersuchte; aber auch die Beobachtungen an Knochen, die *Müller* nicht untersuchte, stimmen mit jenen zusammen, und ich ergreife deshalb mit doppeltem Vergnügen diese Gelegenheit, sie hier zu veröffentlichen, wenn

sie vielleicht auch im Ganzen nicht viel Neues enthalten. In Betreff der menschlichen Knochen habe ich vorzugsweise *Henle's* *) Arbeiten benutzt, welche mir überhaupt bei meiner ganzen Untersuchung über die Knochen von ausgezeichnetem Nutzen gewesen ist.

Bei Betrachtung des Knochengerüstes aller Wirbelthiere sind es hauptsächlich 3 Formen, welche sich wesentlich von einander unterscheiden, die cylindrischen, die platten und endlich die kurzen Knochen, welche annähernd der Würfelform ähneln.

Alle diese Knochen bestehen aus erdiger und aus organischer Substanz, der sogenannten Knochenerde und dem Knochenknorpel. Als allgemeines Mittel, wenigstens für die Säugethiere, mag etwa das gegenseitige Verhältniss dieser beiden Substanzen zu 70 pCt. Knochenerde und 30 pCt. Knorpel angenommen werden. Aber unter sich zeigen die Knochen den Unterschied, dass die kurzen Knochen weniger Knochenerde als die cylindrischen haben. Es scheint hieraus hervor zu gehen, dass, ist durch pathologische Verhältnisse die Menge der Knochenerde nicht anormal vergrössert, die Festigkeit der Knochen durch einen etwas grösseren Gehalt desselben bedingt ist. Besonders bei den Vögeln stellen sich diese Unterschiede deutlich heraus, und es kann theilweise die Eintheilung in natürliche Familien eben hierdurch nachgewiesen werden.

So haben z. B. die Raubvögel, welche vorzugsweise auf kräftigen und schnellen Flug angewiesen sind, im Humerus bedeutendes Uebergewicht der Knochenerde gegen das des Femur's, während bei den Scharrvögeln der Humerus gleichen oder geringeren Gehalt zeigt. Bei den Wadvögeln hat die Tibia mehr Knochenerde als das Femur, und der Humerus , da selbe doch vorzugsweise die Flügel gebrauchen, wieder mehr als beide; bei den Schwimmern ist Femur und Tibia fast gleich, und der Humerus zeigt nur wenig mehr.

---

*) Allgemeine Anatomie. Lehre von den Mischungs- und Formbestandtheilen des menschlichen Körpers, von Henle 1841.

Aber diese Unterschiede in der äusseren Gestalt der Knochen werden so wie durch ihre chemischen Eigenschaften, auch durch ihre Textur ausgesprochen. Die cylindrischen Knochen sind, mit Ausnahme der Gelenkköpfe, compact, während die kurzen Knochen blos aussen eine feste Rinde besitzen, und mit wenig Ausnahmen, im Innern aus einem durchlöcherten, zelligen Gewebe bestehen, und hierdurch vielleicht mehr Zähigkeit, sicher aber weniger Festigkeit besitzen. Die Zwischenräume dieses zelligen Gewebes, die Markzellen, stehen unter sich in Verbindung. Quecksilber in den obern Theil eines solchen zelligen Gewebes gebracht, läuft vollkommen durch dasselbe hindurch.

Diese Markzellen sowohl als die Röhren der cylindrischen Knochen, sind mit einem Bindegewebe ausgefüllt, welches in den spongiösen und zelligen Knochen aus einer röthlichen, gallertartigen Substanz, in den Röhrenknochen aber zum grössten Theile aus Fett besteht.

So viel mir bekannt ist, wurde das Markfett nur noch wenig untersucht, und eben so wenig die Substanz, welche die Zellen der spongiösen Knochen ausfüllt. *Berzelius* hat indess eine Analyse von beiden vorgenommen, welche ich hier anführen will

Er fand im Humerus eines Ochsen

Fett	96
Gefässe	1
Flüssigkeit ähnlich dem Fleischextract	3
	100

Die Substanz des zelligen Theiles eines Rückwirbels fand *Berzelius* dunkelbraun und halb erstarrt. Sie färbte sich an der Luft höher roth, und ich habe dasselbe jedesmal auch gefunden, wenn ich solche Knochen mit Wasser auszog. Sie coagulirte bei'm Kochen, war in Wasser vollständig lösslich, und schied dabei kein Fibrin aus.

Sie bestand aus

Wasser	75,5
Festen Materien	24,5
	100,0

Diese letzteren bestanden wieder aus denselben, welche durch Wasser aus dem Muskelfleische ausgezogen wird, nämlich Albumin, Fibrin, Extractivstoffen, Milchsäure und milchsauren Salzen, Kochsalz etc.

Die Fette, welche an den verschiedenen Stellen des Thierkörpers gefunden werden, müssen nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft, wohl als in verschiedenem quantitativen Verhältniss aus den Hauptfettarten Stearin, Elain und Margarin gemengt, betrachtet werden, wobei einzelne Fettarten, z. B. Cholerterin nicht in Betracht gezogen werden. Allein in wie ferne diess bei'm Knochenmarkfette der Fall ist, ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Jedenfalls erscheint selbes mit einer ziemlichen Menge Elain gemengt zu sein.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, einen Punkt zu berühren, den ich schon früher*) zur öffentlichen Sprache gebracht habe. Es betrifft derselbe das Markfett der Vogelknochen. Man findet fast in allen naturgeschichtlichen Werken ohne weitere Modification ausgesprochen, dass die Vogelknochen markleer seien, und es scheint dieser Glaube allgemein verbreitet. So sagt Oken**), um nur ein Beispiel anzuführen: „Die ganze Bauchhöhle der Vögel ist von Rippen und einem ungeheueren Brustbein bedeckt, also von Organen, welche zum Athmen gehören; ja die Lungen sind wie ein Sieb durchlöchert, und die Luft hat freien Zugang in die ganze Bauchhöhle und sogar in die Knochen, welche hohl und ohne Mark sind.«

Diess ist im Allgemeinen der Ausdruck dessen, was man aller Orten hierüber findet, mit Ausnahme zweier Fälle, auf welche mich *Simon* aufmerksam gemacht hat. *Grant* ***) sagt nämlich: „Im jungen Zustande sind die Knochen der Vögel mit einem dünnen serösen Mark angefüllt, wie das der Reptilien, welches während des Wachsthumes durch den Zutritt der Luft bald in grösserem, bald in geringerem Umfange verschwindet.“

---

*) Beiträge zur physiolog. und patholog. Chemie etc., von F. Simon. B. I. 265.

**) Allgemeine Naturgeschichte B. VII. Abth. I. 4.

***) Vergleichende Anatomie p. 100.

Meckel *) aber sagt, dass keiner der unter des Ellenbogengelenkes befindlichen Knochen lufthaltig sei, und derselbe Fall finde bei den Knochen unterhalb des Kniees statt.

Diese letzte Angabe besonders stimmt fast gänzlich mit dem überein, was ich in dieser Beziehung gefunden habe. Ich habe bei jungen Vögeln alle Knochen mit einer Substanz ausgefüllt gefunden, welche wie *Grant* anführt, dünn und serös ist, sich aber doch nicht mit der vergleichen lässt, die in den kurzen Knochen der Säugethiere gefunden wird, da sie viel fetthaltiger ist. Sie nähert sich mehr der, die die Knochen neugeborner Säugthiere ausfüllt.

Bei den meisten Vögeln verschwindet diese Substanz, wenn sie erwachsen sind, aus der Clavicula und dem Humerus. Sperlinge wurden, ehe sie flügg waren, aus dem Neste genommen. Es waren alle Knochen mit der eben erwähnten Substanz angefüllt. Als die Thiere so weit erwachsen waren, dass sie nothdürftig fliegen konnten, war Humerus und Clavicula fast markleer, und nach einigen weiteren Tagen vollkommen markfrei. Aber ich glaube nicht, dass das Fliegen der Vögel durch das Markfreiwerden dieser Knochen bedingt ist, oder vielmehr, es ist diess bei einigen Arten sicher nicht der Fall. Junge Elstern, aus dem Neste genommen, zeigten eben so, wie die Sperlinge, vollkommen mit Mark erfüllte Knochen. Aber ein Exemplar, welches 5 Wochen lang in der Gefangenschaft erhalten worden war, nachdem die andern Thiere derselben Brut schon ausgeflogen waren, und welches ebenfalls vollkommen flügg war, hatte dennoch Mark im Humerus und der Clavicula. Junge Elstern, zu derselben Zeit geschossen und welche eben so gut wie alte Thiere derselben Art fliegen konnten, zeigten dieselbe Erscheinung. Alte Elstern hatten markfreien Humerus und Clavicula. Es verschwindet mithin in späterem Alter das Mark aus den bezeichneten Knochen, aber diess Leerwerden der Knochen ist kein Bedingniss der Flugfertigkeit.

Bei den Meruliden habe ich stets alle Knochen mit einem höchst fettreichen Marke erfüllt gefunden. Das Alter hatte hier

*) Vergleichende Anatomie B. II. Abth. II. 96. 133.

keinen weiteren Einfluss, als dass das Mark jüngerer Thiere weniger fetthaltig als das älterer war. Ein grosser Theil dieser Familie gehört den Strichvögeln an, und Exemplare, die bei uns im Winter und Frühlinge gefangen werden, sind mithin gewiss vollkommen flugfertig, aber dennoch sind, wie gesagt, alle ihre Knochen vollkommen mit Mark erfüllt.

Bei einigen Hühnerarten, und bei vielen Raubvögeln ist auch das Femur der älteren Thiere markfrei, indess nicht bei allen. Aber ich habe keinen einzigen Vogel gefunden, bei dem sich nicht *Meckels* Angabe vollkommen bestätigt hätte, dass alle Knochen unterhalb des Kniees und des Ellenbogens markhaltig seien.

Eine Verbindung des markfreien Humerus mit den Organen des Athmens nachzuweisen, ist mir nicht gelungen. Ich habe in diesem Bezuge zu Würzburg in *Scherers* Laboratorium mit Hrn. *Harless* Versuche angestellt, welche sämmtlich negativ ausfielen.

Wir durchsägten den frei präparirten, vollkommen markfreien Humerus alter Tauben so weit unten am Ellenbogengelenke, als es möglich war, und verbanden denselben mittelst gutschliessender Cautschukröhren mit einer Injectionsspritze, indem wir auf diese Weise gefärbte Flüssigkeiten in die Lungen und die zellulösen Säcke einzuspritzen versuchten. Aber diess gelang auf keinerlei Art. Wurde der Stempel der Spritze, ohne dass dieselbe mit Flüssigkeit gefüllt war, aufgezogen, so begab sich derselbe sogleich von selbst wieder in seine alte Lage, welches beweisst, dass auch nicht etwa gegen Innen schliessende Klappen die erwartete Verbindung herstellen. Diess war bei lebenden und todten Thieren der Fall.

Einer von uns unterband hierauf die Luftröhre eines noch lebenden Thieres, während der andere zu gleicher Zeit den schon vorher freigelegten Humerus öffnete. Es wurde genau die Zeit bemerkt, durch welche die Thiere in diesem Zustande lebten, und hierauf anderen Exemplaren die Luftröhre allein unterbunden, ohne den Humerus zu öffnen. Das Mittel dieser vergleichenden Versuche fiel vollkommen gleich aus. Einzelne Unterschiede, sich ehe noch in Bezug auf die Lebensdauer zu

Gunsten der Versuche neigend, wo der Humerus nicht geöffnet worden war, scheinen individuell gewesen zu sein, und betrugen höchstens wenige Sekunden.

Diese, wenn gleich nicht weit ausgedehnten, und blos mit einer Species angestellten Versuche, scheinen mithin zu beweisen, dass das Athmen der Vögel mit dem Hohlsein ihrer Knochen in keinem Bezuge steht, so wie aus allen übrigen Erfahrungen, die ich gemacht habe, und von denen sich Jedermann leicht selbst überzeugen kann, erhellt, dass bei weitem die überwiegende Mehrzahl der Knochen mit Mark erfüllt ist, und dass bei einigen Arten selbst gar kein Knochen markfrei angetroffen wird.

Die äussere Fläche der Knochen ist mit der Knochenhaut, dem Periosteum überzogen, welche bis an die mit Knorpel überzogenen Gelenkköpfe reicht. Durch die vielfachen feinen Oeffnungen desselben gehen Gefässe in's Innere des Knochens, welche seine Ernährung und den Stoffwechsel desselben bedingen. *Heine* in Würzburg hat höchst interessante Versuche in Betreff des Verhältnisses des Periosteums zum Knochen angestellt, und das zwar speciell in Bezug auf die Wiedererzeugung der Knochen. Aber da, wie ich glaube, diese Versuche noch nicht veröffentlicht worden sind, und ich von selben nur auf dem Wege der Privatmittheilung, und nicht von *Heine* selbst hiervon Nachricht erhalten habe, halte ich mich nicht für befugt, vorläufig weiter von selben zu sprechen.

Flourens hat in ähnlichem Betrachte in einer Mittheilung an die französische Akademie folgende Sätze aufgestellt.

Die Zerstörung der Markhaut des Knochens hat den Tod des Knochens, die Bildung einer neuen Markhaut und eines neuen Knochens zur Folge.

Der neue Knochen bildet sich zwischen der neuen Markhaut und dem Periosteum.

Die neue Markhaut und das neue Periosteum bilden anfänglich nur eine einzige Membran, die dick ist, und sich in mehrere Blätter theilen lässt.

Später wird durch den neugebildeten Knochen Markhaut und Periosteum getrennt.

Die innere Fläche der neuen Markhaut löst endlich den alten Knochen auf.

Ist die Markhaut zerstört, das Periosteum aber noch unverletzt, verdickt sich diess letztere und schwillt an. Auf der Fläche des Periosteums bildet sich eine knorpeliche Schicht, die sich weiter verbreitet, und der erste Anfang des neuen Knochens ist.

Auch beim gebrochenen Knochen geht die Neubildung vom Periosteum aus, und von Knorpel in Knochen über.

Es erhellt hieraus die Wichtigkeit des Periosteums und der inneren Markhaut für Stoffwechsel und Neubildung der Knochen.

An einigen Stellen ist das Periosteum mit einer Schleimhaut überwachsen, welche nicht von ihm zu trennen ist, so in den Zellen des Siebbeines, des Keilbeines, in der Stirn und Oberkieferhöhle.

Neben vielen kleineren arteriellen Gefässen, welche aus dem Periosteum kommen und in die feinen Gefässe des Knochens und in die Markkanälchen münden, führen auch stärkere Arterien dem Knochenmarke Blut zu. Bei den Röhrenknochen ist meist nur eine solche vorhanden, aber bei den spongiösen Knochen finden sich mehrere, jedoch schwächere. Diese Arterien werden von Venen begleitet, die das Blut wieder zurückführen.

Neben diesen grösseren venösen Gefässen sind auch, und das zwar vorzugsweise von *Breschet*, noch andere venöse Gefässe beobachtet worden, welche sich vorzugsweise in den platten Knochen vorfinden. Sie haben compacte Wände, und diese sind wieder mit feinen Oeffnungen versehen, welche Venenzweige aufnehmen, und haben im Ganzen das Ansehen der Blutgefässe, indem sie sich um solche verzweigen. Ich habe Gefässe in den menschlichen Schädelknochen gefunden, welche ich für die von *Breschet* beschriebenen halte, und eben so im Schädel der Maus und des Maulwurfes. Es waren diess bei Knochen, welche vorher nicht mit Wasser behandelt worden waren, mit Blut angefüllte Gefässe, von der mittleren Stärke der Markkanälchen, etwa 0.03‴ im Durchmesser. In den cylindri-

sthen Knochen habe ich bisweilen ähnliche, mit Blut gefüllte Kanäle getroffen, aber viel seltener, als in den platten Knochen. Ich kenne die Angabe *Breschet's* nur aus dem schon angeführten Werke von *Henle*, da mir die Originalarbeit nicht zugänglich war; da aber dort die Grösse der von *Breschet* gefundenen, in Rede stehenden Gefässe nicht angegeben ist, weiss ich nicht mit Sicherheit, ob ich es etwa nicht mit andern Blutgefässen zu thun hatte.

So häufig, wie sie *Breschet* angibt, habe ich sie keinenfalls gefunden, und hauptsächlich nur da, wo wenig oder keine Markkanälchen vorhanden waren, und diess war hauptsächlich bei den ganz dünnen Schädelknochen kleiner Thiere der Fall.

Breschet führt an, dass sie das schwammige Gewebe und eben so die Rindensubstanz durchsetzen und an der Oberfläche ausmünden, indem sie sich zugleich verengen. Ich habe das bei den von mir gesehenen Blutgefässen nicht wahrnehmen können, ich habe indess gefunden, dass einige derselben an den Nähten der Kopfknochen sich trichterförmig erweiterten, während andere sich ebenfalls an der Nath sichtlich verengten. Ich habe übrigens auch ganz Aehnliches an den Markkanälchen gesehen.

Dass Nerven in den Knochen vorhanden, erhellt daraus, dass Knochenentzündungen von Innen ausgehen, und dass das Knochenmark empfindlich ist. Im Uebrigen sind solche bis jetzt von nicht vielen Beobachtern aufgefunden worden.

Markkanälchen.

Die Gefässe, durch welche, wie es mir scheint, die eigentliche Knochensubstanz vorzugsweise ihre Nahrung erhält, und welche mithin wohl hauptsächlich den Stoffwechsel des Knochens bedingen, sind die sogenannten Markkanälchen.

In den Röhrenknochen des Menschen, und das sowohl in grösseren, z. B. dem Femur, Humerus, Tibia, als wie auch in den kleineren, den Knochen der Hand und des Fusses, findet man unter dem Mikroskope cylindrische Kanäle, welche unter sich wieder durch engere Kanäle in Verbindung stehen und so ein Netzwerk bilden.

Dieses Netzwerk steht sowohl mit der inneren Markhöhle, als auch mit der äussern Fläche der Knochen in Verbindung, indem die Seitenkanäle sowohl, als auch bisweilen die grössern durch feine Oeffnungen dorthin ausmünden. Ich habe diese Ausmündungen theils trichterförmig, bisweilen, jedoch seltener, aber auch fein auslaufend gefunden. Man kann sich dieselben als Kanäle denken, welche mit der Markröhre parallel laufen, und welche durch gegenseitige Seitenverzweigungen mit einander verbunden sind, so dass Substanzen durch selbe sowohl von Aussen, von der Seite der Knochenhaut, in das Innere durch dieselben dringen können, als auch wohl ebenso wieder zurück.

Nach *Miescher* sind dieselben an der äusseren Oberfläche des Knochens enger, in der Nähe der Markhöhle erweitern sie sich, so dass sie sich in der Nähe der Markhöhle um das Drei- bis Vierfache ausdehnen und Zellen oder Blasen bilden, welche sich dann in die Markhöhle öffnen.

Das trichterförmige Auslaufen der engeren sowohl, als der weiteren Kanälchen hat *Miescher* ebenfalls gefunden. Meine Beobachtungen an cylindrischen Knochen stimmen hierin in so ferne mit denen *Miescher's* überein, dass ich die Markkanälchen in der Nähe der inneren Seite öfters erweitert und ausgedehnt gefunden habe, aber sonst durch den ganzen Querschnitt des Knochens ziemlich von gleichem Durchmesser.

Ich habe den Durchmesser der Markkanälchen der menschlichen Röhrenknochen gefunden zu 0.06 — 0.07 Millimetre, das heisst, den der Hauptkanälchen. In diesem Bezuge haben angegeben *Howship*: 0.06‴, *Miescher*: 0.014 — 0.037‴, *Krause*: 0.01 — 0.04‴, *Bruns*: 0.014 — 0.060‴, und diese Messungen beziehen sich wohl auf alle Seitenverzweigungen mit.

In der Nähe der überknorpelten Gelenkenden laufen die Markkanälchen in blinde Enden aus. Im gesunden Zustande sind die Durchschnitte derselben meist rund, bisweilen seitlich in die Länge gezogen, und diess findet vorzüglich da statt, wo sich selbe, wie z. B. in der Nähe des inneren Theiles der Knochen, zu Höhlen oder Zellen erweitern.

Tab. I. Fig. 1. zeigt bei 180facher Vergrösserung den Querdurchschnitt des menschlichen Humerus, Fig. 2 den Längs-

durchschnitt desselben Knochens. Es sind bei beiden Abbildungen a) die Hauptkanälchen, b) die Seitenverzweigungen derselben im Quer- und Längsdurchschnitte gesehen; c) ist ein schief vorlaufender Hauptkanal, der beim Querschnitt desshalb der Länge nach gesehen wird, während ein ähnlich vorlaufender im Längsschnitte die dort gezeichnete Form zeigen muss; d) ist ein ziemlich starker Seitenkanal, dessen beide Verlaufsenden aber durch das Schleifen entfernt wurden. Der Knochen ist von einem 25 jährigen Weibe.

In den platten Knochen finden sich beim Menschen vielfache Verzweigungen, welche sich ebenfalls nach der Form des Knochens zu richten scheinen, und wohl, wie ich es auch bei den cylindrischen vermuthe, die Hauptwege des Stoffwechsels sind. In den Scheitelbeinen, sagt *Henle*, laufen Längskanäle divergirend vom Tuber parietale zu den Rändern, in den Stirnbeinen ziehen sie vom Supraarbitul-Rande zur Kronennath, in der Scapula vom Halse zur Basis.

Diesen ganzen Längsverlauf habe ich nicht verfolgt, aber die starken netzförmigen Seitenverzweigungen deutlich wahrgenommen. Kleinere Durchschnitte zeigen indessen schon theilweise die Richtigkeit von dem, was *Henle* anführt.

Tab. I. Fig. 3 zeigt den Querdurchschnitt des Os occipitis des Menschen, und Fig. 4 einen Längsdurchschnitt desselben Knochens. Es lässt sich hier deutlich wahrnehmen, dass die Kanälchen der Länge nach von einem gewissen Punkte verlaufen, indem im Querdurchschnitte des Knochens auch die meisten Querschnitte der Kanälchen gesehen werden, während man beim Längsschnitte die Verzweigungen der Kanäle beobachtet. Ich habe durchschnittlich gefunden, dass die Kanälchen der Schädelknochen eines und desselben Individuums einen etwas grösseren Querdurchmesser, als die der cylindrischen Knochen, haben, der, wenn gerade auch nicht sehr bedeutend, doch bemerkbar erscheint.

In gesundem Zustande sind beim Menschen diese Kanälchen mit einer Substanz angefüllt, die bei durchfallendem Lichte dunkel, bei auffallendem helle erscheint. Die Kanälchen, die sich ganz oder theilweise leer zeigen, mögen wohl grössten-

theils durch das Schleifen ihren Inhalt verloren haben. Ich komme sogleich weiter unten auf dieselbe zurück.

Beim Fœtus erscheinen die Kanälchen unregelmässiger in der Form, als beim Erwachsenen und beim Kinde; sie haben einen Querschnitt, der sich weniger, wie dort, der cylindrischen Form nähert und von ungleicher Grösse ist.

Bei den Individuen, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, habe ich gefunden, dass so wie die Verknöcherung beginnt, welches bekanntlich bei den Röhrenknochen am Mittelstücke zuerst der Fall ist, sich auch die Kanälchen zeigen und dass selbe bei fortschreitendem Alter normaler werden. Bei einem neugeborenen, aber vollkommen reifen Kinde, habe ich selbe wie beim Erwachsenen gefunden, mit der Ausnahme, dass die Ränder derselben mir nicht so scharf begränzt erschienen. Bei einem 5jährigen Knaben war gegen die des Erwachsenen kein Unterschied zu bemerken.

Die relative Grösse der Knochenkanälchen ist bei den verschiedenen Thiergattungen nicht dieselbe. Die Beobachtungen, die ich hierüber angestellt habe, haben mir gezeigt, dass dieselbe nach der Grösse des Thieres abnimmt. Aber diese Abnahme steht nicht in gleichem Verhältnisse zu der Grösse des Thieres selbst, und ist desswegen nur bei ganz grossen und den kleineren Thiergattungen augenfällig.

Es zeigt Tab. I Fig. 9 den Querschnitt eines Femur des Ochsen, Fig. 5 den eines sehr alten Fanghundes von ausgezeichneter Grösse. Fig. 6 den Längsschnitt des Humerus eines Wolfes. Fig. 7 den Längsschnitt des Femur eines Maulwurfes und endlich Fig. 8 ebenfalls den Längsschnitt des Femur der Hausmaus.

Es gelang nicht, Querschnitte von diesen letzteren kleinen Knochen zu Stande zu bringen, indessen ist auch aus den Längsschnitten deutlich ersichtlich, dass der Durchmesser der kleinen Thiere bedeutend geringer, als der der grösseren.

Die Zahl der Kanälchen, welche in einem Knochen vorkommen, richtet sich natürlich nach dessen Dicke, denn da die Kanälchen, werden sie bei kleineren Thieren gleichwohl kleiner [illegible] als bei grösseren, doch nicht im Verhältnisse der [illegible] des Individuums abnehmen, so erhellt von selbst, dass

in einem Knochen mit dünnen Wänden weniger Kanäle verlaufen können, als in einem stärkeren Knochen. Uebrigens erscheint auch bei ein und derselben Art die auf gleicher Fläche, im Querschnitt gesehene Zahl von Markkanälchen nicht immer gleich, und es ist die Anzahl derselben mithin auch individuell. Ich habe bei verschiedenen menschlichen Individuen von ziemlich gleichem Alter, (zwischen 20—30 Jahren,) 34—50 Kanälchen auf der Quadratlinie gezählt. Es waren die ganz kleinen Kanälchen, die offenbar Verbindungskanäle waren, nicht mit gezählt, und bei keinem Individuum war eine Knochenkrankheit vorhanden.

Es war, wie schon gesagt, nicht möglich, Querschnitte von den Knochen ganz kleiner Säugethiere zu schleifen; aber die Transparens solcher ganz dünnen Knochenwände, erlaubte immer mit einiger Sicherheit die Anzahl der Kanäle zu schätzen, welche vom Periost an bis zur Markhöhle in einer Linie liegen. Ich glaube nicht, dass beim Maulwurf deren mehr als 4—5 verlaufen, und bei der Hausmaus kaum so viele.

Auf ähnliche Weise habe ich beim Schädel einer ganz kleinen Fledermaus und bei dem der Hausmaus keine Verzweigungen der Knochenkanälchen, oder doch wenigstens keine gegenseitigen Verzweigungen finden können, da die Dünne dieser Knochen es erlaubte, solche ohne sie vorher zu schleifen unter dem Mikroskop bei durchfallendem Lichte zu beobachten. Es schien mir, als münde ein und dasselbe Kanälchen mit der einen Seite gegen die äussere, mit der anderen gegen die innere Fläche des Knochens, ohne sich seitwärts zu verzweigen, kleine und selten vorkommende Ausläufe abgerechnet, welche übrigens nicht in gegenseitiger Verbindung standen. Es wäre vielleicht hier zu sagen, dass, wenn einerseits die geringere Stärke dieser Knochen die bei stärkeren Knochen vorkommende netzartige Verzweigung nicht erlaubt, diese letztere andererseits aber durch die Dünnheit des Knochens überflüssig gemacht wird, indem schon durch die einzelnen Kanälchen die nöthigen Wege für den Stoffwechsel gegeben sind.

Bei dem schon etwas stärkeren Schädel des Maulwurfes wurden radienartige Verzweigungen wahrgenommen, und eben

so war der Längsverlauf der Kanälchen auf ähnliche Weise, wie bei grösseren Thieren ersichtlich! —

Der Geweihknochen der Hirscharten zeigt Kanälchen, welche denen der übrigen Knochen entsprechen, aber ob gleich deren Verlauf wohl der Längslinie des Gewéihes entspricht, ist doch ihre Verzweigung so vielfach, und so unter sich verästelt, dass solches trotz vieler Durchschnitte, die ich vom Cervus Capreolus sowohl, als vom Cervus Elaphus gefertigt habe, nicht durch solche deutlich ersichtlich war.

Tab. I Fig. 14 zeigt den Querdurchschnitt des Geweihes vom Cervus Capreolus. Da die Geweihe dieser Thiere weder eine eigentliche Markhöhle, noch, wenn sie fertig gebildet sind, ein Periosteum haben, so muss wohl die Einmündung aller Kanälchen vom Schädel aus geschehen, und auch durch selbe Ernährung und Stoffwechsel der Knochen bedingt sein, obgleich bei der Neubildung ein Periosteum unter dem sogenannten Baste, bei diesen Thieren vorhanden ist.

Der frisch gebildete Geweihknochen, der noch mit dem Baste bedeckt ist, zeigt ziemlich dieselbe Struktur, wie im ältern Zustande, nur haben die Markkanälchen einen grösseren Durchmesser.

Bei dem Hornzapfen der Hôrnerträger sind ebenfalls die Verzweigungen der Markkanälchen häufig und ziemlich verworren, und ihr Durchmesser erscheint, wenigstens bei einem grossen Theile derselben, viel stärker als in den cylindrischen Knochen. Tab. I Fig. 13 zeigt den Hornzapfen vom Ovis aries im Querschnitte.

Ein Längsverlauf der Hauptkanälchen ist nicht zu verkennen. In den Hautknochen des Gürtelthieres, Dasypus niger, habe ich eine Bildung gefunden, welche sehr der der Markkanälchen entspricht, es ist Tab. I Fig. 15 der Längsdurchschnitt einer Gürtelschuppe bei schwacher Vergrösserung, Fig. 16 in derselben Vergrösserung, wie die anderen Durchschnitte abgebildet. Wie man dort sieht, ist die Verzweigung der Kanäle fast korallenähnlich, indem der in Mitte des Knochenplättchens befindliche Hauptkanal, sich vielfältig verästelnd, bis an alle Enden und eben so an die obere und untere Seite des Knochenschil-

des verläuft. Die Substanz, mit welcher alle diese Verzweigungen ausgefüllt sind, hat chemisch dieselben Eigenschaften, wie die in den Markkanälchen befindliche, nur scheint sie etwas mehr fetthaltig. Man könnte deshalb beinahe sagen, jener Hauptkanal entspreche der Markröhre cylindrischer Knochen oder der zelligen Substanz der kurzen.

Bei den Vögeln finden in Bezug auf die Markkanälchen im Ganzen genommen dieselben Verhältnisse statt, wie bei den Säugethieren. Indessen sind die Durchmesser der Kanälchen im Querschnitte kleiner, als diese; so war es wenigstens der Fall bei den Exemplaren, die ich untersuchen konnte.

Die Knochen des Schwanes und des Lämmergeiers waren die der grössten Vögel, die mir zu Gebote standen, und es zeigt Tab. II. Fig. 3 den Humerus des ersten im Querschnitte, Fig. 1 den Humerus des Lämmergeiers ebenfalls im Querschnitte, und Fig. 2 denselben Knochen im Längsdurchschnitte. Bei ganz kleinen Vögeln ist deutlich ersichtlich, dass der Durchmesser der Kanälchen ein geringerer als bei grösseren Thieren derselben Klasse ist; doch sind diese Unterschiede nicht so augenfällig, da schon, wie gesagt, auch bei grösseren Vögeln die Kanälchen enger als bei Säugethieren von entsprechender Grösse sind, während die der kleineren und kleinsten Vögel in Bezug auf die Grösse des Durchmessers nicht hinter den kleinsten Säugethieren zurückbleiben.

Ich habe die Markkanälchen des Sperlings, und die einer der kleinsten Trochilus-Arten, nicht kleiner gefunden, als die der Hausmaus.

In Bezug auf die relative Menge der Kanälchen findet derselbe Fall statt, wie bei den Säugethier-Knochen. Es haben dünne Knochen weniger Kanälchen, als stärkere.

Wie ich es bei den Säugethieren gefunden habe, verhalten sich auch hier die Kanälchen der Schädelknochen. Der Verlauf der Kanälchen ist bei stärkeren Thieren ein gegenseitig verzweigter und neigt mehr oder weniger zur Längsrichtung hin, während bei kleinen Arten derselbe quer durchgehend ist, und wenn gleich bisweilen sich der Durchgang durch den gedachten Querschnitt der Schädelknochen etwas schief zeigt, doch die Quer-

richtung vorherrscht, und keine gegenseitige Verzweigung verfolgt werden kann. Tab. II. Fig. 4 zeigt den nicht geschliffenen Oberschädel eines Sperlings, bei welchem diess deutlich wahrgenommen werden kann. Demselben ganz ähnlich war der des oben angeführten Trochilus. Ich habe beim Vogelknochen die äussere Begrenzung der Kanälchen stets sehr bestimmt und scharf gefunden.

Wie bei den Säugethieren und Vögeln, habe ich auch bei den Amphibien Knochenkanälchen gefunden.

Vielfältige, sowohl einzeln auslaufende kleinere, als auch gegenseitig verzweigte Verästelungen derselben, zeigte der Oberschädel der Ringelnatter. Dünne enge Kanälchen liefen in den Bauchrippen der Korallenschlange mit der im Innern der Rippe befindlichen zelligen, markhaltigen Substanz parallel, und waren, wie in den Röhrenknochen der Säugethiere, durch Seitenkanäle gegenseitig verzweigt.

Besonders deutlich und dem Durchmesser der menschlichen fast gleichkommend, habe ich sie an der Stelle gefunden, wo die Mittelfussknochen der Batrachier verwachsen sind. So bei *Rana esculenta* und bei der *Pipa*. Der stärkere Durchmesser dieser Knochen erlaubte hier ein Schleifen derselben.

Tab. II. Fig. 5 zeigt den Querdurchschnitt der oberen Schale der *Testudo graeca*. Obschon hier auch einige Kanälchen Querschnitte zeigen und mithin auf einen Längsverlauf deuten, ist doch die grössere Menge derselben seitlich, und es scheint der Hauptverlauf quer durch den Knochen statt zu finden.

Die Kanälchen in den Röhrenknochen der Schildkröte waren von gleicher Stärke, wie die der oberen Schale. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Knochen von grösseren Amphibien zu untersuchen, aber ich zweifle nicht, dass die relative Stärke und die Menge der Kanälchen in ähnlichem Verhältnisse, wie bei den vorher abgehandelten Thierklassen, steht. Die ganz engen Durchmesser derselben bei kleineren Schlangen scheinen diess zu zeigen.

In den Fischknochen habe ich theilweise Bildungen getroffen, welche den Markkanälchen vollkommen entsprechen, theils

ihnen ähneln; andererseits aber habe ich auch wieder in anderen Fischknochen keine Spur von selben gefunden.

Zu diesen letzteren gehörten z. B. die Knochen des Kabeljau und die von einer Scholle. Es waren hier nur entweder unregelmässig gelagerte Risse und Spalten zu sehen, oder Knochenkörperchen, von welchen ich weiter unten sprechen werde. In den Dornfortsätzen der Rückenwirbel des Hechtes waren Kanäle befindlich, von welchen die grösseren, mit zwei bis dreifach stärkerem Durchmesser als die Markkanälchen des Menschen, vom Wirbelkörper aus, längs des Dornfortsatzes, ihren Verlauf hatten. Diese waren seitlich durch kleinere Kanäle verbunden, und bei den Querdurchschnitten, welche von den Knochen eines stärkeren Thieres hergestellt werden konnten, nahmen sich selbe, ihre stärkeren Dimensionen abgerechnet, so ziemlich wie die Markkanälchen der Säugthiere aus. Allein im Längsschnitte, und abwechselnd bei durchfallendem und auffallendem Lichte betrachtet, konnte man sehen, dass sie hohl waren und über die Substanz des übrigen Knochens hervorragten. Diese letztere war rissig, und es waren in derselben noch kleinere abgerissene Gefässe, hellere und dunklere Stellen und verschiedene andere scheinbare Erhabenheiten und Vertiefungen zu sehen, welche sich schwierig zeichnen und noch schwerer beschreiben lassen. Ich habe indess, so gut ich vermocht, einen Längsdurchschnitt dieses Knochens auf Tab. II. Fig. 8 gezeichnet.

Das Knochenschild des Hausen hat vollkommen ausgebildete Markkanälchen, welche so ziemlich, wie der Querschnitt zeigt, in einer Reihe an der äusseren Oberfläche desselben liegen. Es ist Tab. II. Fig. 6 solches in geringer, und Fig. 7 in derselben Grösse, wie die andern Durchschnitte gezeichnet. Der platte flache Knochen scheint aus Lamellen zu bestehen, welche flach über einander gelegt sind. Wenigstens ziehen sich mehrfache dunkle Streifen in der bezeichneten Richtung durch das Knochenschild und scheinen, wie die Zeichnung zeigt, in der Nähe, oder von den Kanälchen selbst, durch Krümmungen auszugehen. Die Kanälchen sind, wie die höherer Thiere, mit einer Substanz erfüllt, welche bei durchfallendem Lichte dunkel und bei auffallendem hell erscheint, und so wie dort durch das

Ausschleifen bei einigen verloren gegangen ist. Seiner Struktur nach scheint unter den Fischknochen das Knochenschild des Hausen den Knochen der höheren Thiere am meisten gleich zu kommen.

Das Knochenschild des Stör, Tab. II. Fig. 9 Querdurchschnitt, zeigt eine andere Struktur. Dunklere Flecke werden bei durchfallendem Lichte auf einer hellen transparenten Grundfläche gesehen; es sind solche bald grösser, bald kleiner, bald heller, bald dunkler, aber meist mehrfach unter sich verästelt, und senden auch solche Verzweigungen, radienartig auslaufend, in die erwähnten hellen Stellen des Knochens.

Der spitze hackenartig gekrümmte Dorn auf diesem Knochenschilde ist hohl, und erinnert an die Zahnstruktur. Sein Querschnitt, Tab. II. Fig. 10, zeigt Kanälchen, welche, wie diess bei den Zähnen der Fall ist, quer von der inneren Höhle nach der Oberfläche verlaufen. Doch sind solche sichtlicher unter sich verästelt, als diess bei den Zähnen der Fall ist. Diese Kanälchen scheinen theils mit irgend einer Substanz erfüllt, theils aber auch hohl zu seyn. Ich bedaure, dass ich weder von Stör, noch von Hausen andere Knochen habe erhalten können, als die so eben erwähnten Knochenschilde.

Knochenkörperchen.

Eine andere Bildung, welche in den Knochen gefunden wird, sind die sogenannten Knochenkörperchen. Theils scheinbar unregelmässig zerstreut, theils aber auch gewissen Richtungen folgend, findet man nämlich in den Knochenschnitten, welche man zu diesem Behufe möglichst dünn geschliffen hat, Flecke oder Zeichnungen, welche bei durchfallendem Lichte dunkel, bei auffallendem aber heller, als die übrige Masse des Knochens, gesehen werden.

Es erscheint indess hier nöthig, näher auf die zwei Hauptbestandtheile einzugehen, welche sowohl in chemischer, als auch in physiologischer Beziehung den Knochen bilden, auf die organische Substanz, den Knochenknorpel, und auf die anorganische, die Knochenerde.

Wenn man einen Knochen, z. B. einen Röhrenknochen, da an diesem das Folgende sich am leichtesten nachweisen lässt, mit verdünnter Salzsäure*) behandelt und die Säure, wenn sie wenig mehr auflöst, wechselt, bis endlich dieselbe durch kleesaures Ammoniak keine Spur von Kalkerde mehr zeigt, erhält man den Knochenknorpel in seiner ursprünglichen Struktur. Es hat zwar die Säure, wie sich chemisch nachweisen lässt, auch einen Theil der organischen Substanz aufgelöst, so dass eine quantitative Trennung des Knorpels von der Knochenerde auf diese Art nicht zulässig erscheint, allein die Strukturverhältnisse scheinen sich nicht verändert zu haben. Dünne, mit einem scharfen Messer leicht herzustellende, Durchschnitte des so dargestellten Knorpels zeigen die oben beschriebenen Markkanälchen, welche aber ihre Ausfüllungsmasse verloren haben und hohl erscheinen. Um die Contoure der Markkanälchen verlaufen concentrische Streifen, deren Anzahl sich meist nach der Stärke des Markkanälchens richtet; nach *Henle* werden 4 — 12 solcher Streifen oder Ringe gefunden, und meine Beobachtungen stimmen vollkommen hiermit überein. Betrachtet man einen Längsschnitt desselben Knorpels, so sieht man den Markkanälchen, welche sich jetzt als in die Länge verlaufende Röhren darstellen, in gleicher Richtung ebenfalls Linien folgen, welche die Längsschnitte der im Querschnitt gesehenen Ringe sind. Es sind demnach die Markkanälchen mit einem vollkommenen Systeme solcher Röhren umgeben. Bei den Seitenverbindungen der Markkanälchen findet bisweilen der Fall statt, dass die den Hauptkanal begleitenden Linien über dieselben hinweg zu gehen scheinen; meist aber sind sie eben so von gleichlaufenden Streifen umgeben.

Zwischen diesem Röhrensysteme ziehen sich in mannichfachen Windungen Streifen derselben Art hindurch, demselben ausweichend, aber dasselbe nie durchkreuzend und bisweilen, vielleicht wohl nur scheinbar, unterbrochen. Diess scheinen

*) Ich habe während der ganzen Reihe von Versuchen, die ich in diesem und ähnlichem Sinne angestellt habe, mich stets der Salzsäure bedient, die ich mit 14 Theilen Wasser verdünnte.

Lamellen zu seyn, welche, so wie die ersteren, die einzelnen Markkanälchen umgeben, die innere grosse Markhöhle des Knochens umschliessen, oder den äussern Contour des Knochens bilden. Das heisst, ihr ganzer Verlauf folgt mehr oder weniger kreisförmig der rundlichen Form, welche durch den Querschnitt eines ganzen Knochens entstanden ist. Tab. I. Fig. 10 zeigt einen Querdurchschnitt, und Tab. I. Fig. 11 einen Längsdurchschnitt des Knochenknorpels eines Femur vom *Bos taurus*. Auf die Struktur dieser Lamellen, in so fern dieselbe bekannt ist, komme ich später zurück, und habe dieselben bloss hier erwähnt, um die Lage der Knochenkörperchen deutlich machen zu können.

Bei Querschnitten des Knochens werden dieselben als ovale oder länglich zugespitzte Flecke gesehen, welche bei durchfallendem Lichte dunkel wie die Kanälchen erscheinen. Es gehen von denselben feine Fasern oder Verästelungen aus, und das zwar vorzüglich von ihren beiden Enden, so dass das Körperchen durch dieselben verlängert erscheint, und diese Verästelungen verzweigen sich bisweilen gegenseitig. Aber bisweilen, z. B. in manchen pathologischen Fällen, und wohl auch beim scheinbar gesunden Knochen, erscheinen einzelne Knochenkörperchen ebenfalls hell, und man kann die radienartigen Verzweigungen dann wenig oder gar nicht wahrnehmen. Aehnliches ist bei dem auf die oben angegebene Art künstlich dargestellten Knochenknorpel der Fall. Man sieht bei Durchschnitten desselben, und vorzüglich bei Querschnitten, die Knochenkörperchen meist von runderer Form, als beim frischen Knochen, und hell; von Verästelungen aber oder radienartigen Ausläufen lässt sich nur selten eine Spur finden. Hat man den mit Salzsäure dargestellten Knochenknorpel mit Wasser gehörig ausgewaschen und behandelt ihn noch feucht, mit einer stark gefärbten Flüssigkeit, z. B. mit einer Auflösung von Berlinerblau in Kleesäure, und reinigt denselben wieder durch gelindes Abwaschen, so erscheinen die meisten Knochenkörperchen jetzt wieder dunkel, aber sie nehmen nicht ganz die Form wieder an, die sie vorher im Knochen zeigten, indem sie stets runder und hier und da an den Rändern ausgezackt erscheinen. Man kann auf diese Weise manchmal wieder eine Spur der radienartigen Ausläufe erkennbar machen, und

diess besonders an den beiden Enden desselben, wo sich nämlich die längliche Form desselben nicht gänzlich verloren hat; aber es gelang mir diess nur selten.

Dass die soeben beschriebenen Flecke oder Körperchen des Knochenknorpels die Knochenkörperchen des Knochen seyen, ist wohl keinem Zweifel unterworfen; aber es scheint sich durch das Einwirken der Flüssigkeit entweder ihre Form in etwas verändert zu haben, oder es war durch die ursprünglich in ihnen befindliche und durch die Säure entfernte Substanz ihre Form deutlicher sichtbar. Es fragt sich übrigens auch, ob gefärbte Flüssigkeiten so in die unendlich feinen Verzweigungen einzudringen vermögen, dass sie dieselben deutlich zu färben im Stande sind. Bei den fossilen Knochen, von welchen ich Durchschnitte habe schleifen können, habe ich meistens sehr, und oft noch deutlicher, als bei frischen Knochen, diese Ausläufe der Knochenkörperchen beobachten können, und eben so bei denen einer Mumie. Tab. II. Fig. 15 zeigt die Phalanx und Fig. 13 die Fibula vom *Ursus spelaeus* aus der Knochenhöhle von Hermenetz in Niederungarn, und Fig. 16 den eben so wie die beiden andern im Querschnitt gezeichneten Durchschnitt einer ägyptischen Mumie. Auch bei diesen Knochen können die Verzweigungen der Knochenkörperchen hauptsächlich da gesehen werden, wo die Körperchen selbst dunkel gefüllt erscheinen, und da bei den fossilen Knochen sowohl, als bei der Mumie, offenbar eine fremde Substanz einfiltrirt worden, bei den ersteren erdige Theile, bei der letztern, wie die Analyse ergab, Asphalt, so scheinen in sehr feinem aufgelösten Zustande, und vielleicht auch bedingt durch Zeitverhältnisse, doch Substanzen in die Verzweigungen und Ausläufe eindringen zu können und selbe sichtbarer zu machen.

Es können die Knochenkörperchen als linsenförmige Körper gedacht werden, deren platte Fläche meist dem Längsverlauf der Knochen folgt, und sie scheinen zwischen den vorher erwähnten Lamellen des Knorpels oder Knochens zu liegen. Diess ist deutlich ersichtlich an solchen Knochen, wo sie alle gefüllt und dunkel erscheinen, wie z. B. eben an den fossilen Knochen. Beim künstlichen Knochenknorpel treten die Lamellen selbst

deutlicher hervor, während die eben bezeichnete Lage der Körperchen weniger ersichtlich ist, als beim frischen Knochen. Man sieht bei solchen Knochen, dass die Körperchen gleich den Lamellen kreisförmig um die Markkanälchen gelagert sind, und dass ihre Ausläufe durch die Lamellen hindurch sich bisweilen vereinigen. Diejenigen Körperchen, welche nicht dem Contour der Markkanälchen folgen, sind wahrscheinlich zwischen denjenigen Lamellen befindlich, welche dem Contour des Querschnittes des ganzen Knochen folgen, und ihre Lagerung ist durch die Windungen bedingt, welche diese durch die, die Markkanälchen einschliessenden Röhrensysteme machen, und theils durch den Contour des Knochens selbst.

Diess ist recht deutlich ersichtlich bei manchen Knochen, wo die Kanälchen nicht sogleich von Aussen, vom Periosteum an, beginnen, und wo die Lamellen selbst mithin nicht den Kanälchen, sondern den Umrissen des ganzen Knochens folgen. Es zeigen hier die Knochenkörperchen eine viel längere Form, als jene, welche zwischen den einzelnen Röhrensystemen eingeschlossen sind. Sie haben wohl die doppelte Länge jener und stossen mit ihren beiden Längsenden bisweilen zusammen, so dass sie eine Linie zu bilden scheinen und gleichsam einen kräftigen Contour der Knorpel-Lamellen repräsentiren. Die radienartigen Ausläufe sind an den Längsenden am deutlichsten ausgesprochen, und durch sie ist wohl grösstentheils die Verlängerung der Körperchen bedingt, während aber doch auch seitliche Verzweigungen nicht fehlen, treten sie gleich nicht stärker hervor, als bei den weiter gegen die Markhöhle hin liegenden übrigen Knochenkörperchen, welche die Markkanälchen umgeben.

Die eben erwähnte linsenförmige Gestalt der Knochenkörperchen ist Ursache, dass ihre Grösse in den für die mikroskopische Beobachtung fein geschliffenen Knochenplättchen sehr verschieden erscheint, indem es darauf ankommt, ob das Körperchen in der Mitte oder an seinen Enden durchschnitten worden ist. Ueber die absolute Grösse der Knochenkörperchen hat *Henle* Folgendes angegeben. Er fand sie in der Rippe eines erwachsenen Mannes durchschnittlich 0.004‴ Länge und etwa

0.002‴ Breite. In den Röhrenknochen eines Rindes 0.0025‴ bis 0.0083‴ lang, in einem menschlichen Schädelknochen 0.006‴ bis 0.013‴ lang und 0.0010‴ — 0.0022‴ breit. *Miescher* fand ihre Länge 0.0048 bis 0.0072, ihre Breite 0.0017—0.0030 englische Linien. Ich habe sie nicht gemessen, aber ich glaube, dass man etwa 0.004‴ als die normale Grösse derselben annehmen kann, wenn man solche betrachtet, die in der Mitte der Peripherie durchschnitten und vollkommen mit Substanz erfüllt sind.

Ich habe zu finden geglaubt, dass die Knochenkörperchen aller Säugethiere sich in Bezug der Grösse so ziemlich gleichen, und dass nicht solche Unterschiede stattfinden, wie bei den Markkanälchen, wenigstens nicht in dem Verhältnisse, wie dort. Indessen habe ich die der Schädelknochen stets und bei allen Thieren etwas grösser, als die der übrigen Knochen, gefunden, und eben so fast jedesmal weniger helle und ungefüllte Körperchen dort angetroffen, als in den Röhrenknochen.

Was die Knochenkörperchen der Vögel betrifft, so kommen mir dieselben etwas kleiner, als die der Säugethiere, vor, und ihre Form war, wenn auch nicht rund, doch weniger in die Länge gezogen, als bei jenen, bei einigen fast dem Dreieck sich nähernd.

Die Knochenkörperchen der Amphibien erscheinen mir ebenfalls etwas kleiner, als die der Säugethiere; aber es war bei denselben die in die Länge gezogene Form wieder mehr vorherrschend, obgleich ich bei denselben auch nicht selten solche gefunden habe, bei denen eine seitliche Erweiterung vorherrschte. Ich habe, wie gesagt, die objective Grösse der Knochenkörperchen nicht gemessen, aber ich habe die relativen Grössen der verschiedenen Thierarten dadurch zu bestimmen gesucht, dass ich die Ränder der Durchschnitte jener Knochen, die ich vergleichen wollte, unter dem Mikroskope möglichst nahe zusammenbrachte, wo denn die gegenseitigen Differenzen wohl am besten wahrgenommen werden konnten.

Auf Tab. V. Fig. 1 sind Knochenkörperchen des Femur von Menschen, eines Mannes von 30 Jahren, abgebildet bei 430facher Vergrösserung. Fig. 2 Knochenkörperchen vom Oberschädel desselben Individuums. Fig. 3 solche vom Femur eines Ochsen. Fig. 4 vom Oberschädel der Hausmaus. Fig. 5 vom Humerus

des Lämmergeiers, Fig. 6 vom Oberschädel eines Trochilus, und Fig. 7 an der obern Schale der *testudo graeca*.

Ich muss hier anführen, dass *Serres* und *Doyére* die Bemerkung zu machen geglaubt haben, dass die Knochenkörperchen bei Lebzeiten des Thieres eine Flüssigkeit enthielten. Sie haben Lamellen von trockenen Knochen im Oelbade behandelt und sagen*): »die angeblichen Körperchen nehmen alsbald das Ansehen von schwarzen undurchsichtigen Flecken an, welche in der Mitte einen dunklen Punkt zeigen. Wer die Refraction der in eine Flüssigkeit getauchten Körper studirt hat, wird alsbald erkennen, dass nur ein Gas die hier vorliegende optische Wirkung erzeugen kann. Damit übrigens die Vermuthung zur Gewissheit werde, braucht man nur die Beobachtung fortzusetzen; denn bald verschwinden die schwarzen Linien, zuerst die feinsten, dann die stärkeren und endlich auch die Stellen, wo die Anastomose statt findet. Die Ecken der Körperchen runden sich ab, das Körperchen selbst zeigt sich bald nur noch als ein mikroskopisches Oval, endlich als eine einzige Kugel, in welcher Jedermann ein Luftbläschen erkennen wird, welches zuletzt auch verschwindet.«

*Mandl***) entgegnet hierauf Folgendes: »Die Erscheinungen, welche eine Lamelle von trockenem Knochengewebe darbietet, die man in ein Oelbad setzt, sind nichts weiter, als die optischen Veränderungen, die sich an einem Gewebe zutragen, während es von dem undurchsichtigen Zustande in den durchsichtigen übergeht. Die Durchsichtigkeit verbreitet sich zuerst über die feinsten, dann über die stärkeren Linien, endlich über die Körperchen selbst. Allein man drückt sich nicht richtig aus, wenn man sagt, die Körperchen oder selbst die Linien verschwänden; sie lassen sich nur wegen ihrer Durchsichtigkeit viel schwerer erkennen.«

---

*) Comptes rendus d. l'Acad. d. S. T. XIV. p. 260, und: Neue Notizen aus dem Gebiete der Natur und Heilkunde v. L. v. Froriep. B. XXV. pag. 149.

**) Comptes rendus etc. T. XV. Nr. 26, und Froriep's Notizen B. XXV. p. 149.

Ich kann hier bloss *Mandl* beipflichten und füge noch hinzu, dass bei der Behandlung mit Oel nicht nur die Knochenkörperchen zum grössten Theile unsichtbar werden, sondern dass auch die dunkle Färbung der Markkanälchen viel schwächer und theilweise gänzlich verschwindet, welches ebenfalls davon herrührt, dass die Substanz, welche sich in ihnen befindet, durchsichtiger geworden ist. Auch die Knorpellamellen treten deutlich hervor. Wird übrigens nach der Behandlung mit Oel der Knochendurchschnitt mit Aether ausgekocht, so werden die Knochenkörperchen wieder sichtbar, und das zwar vollkommen deutlich und mit ihren Ausläufen versehen, und diess ist besonders der Fall, wenn sie nach dem Auskochen mit Aether schwach befeuchtet werden. Schon mit schwacher Vergrösserung aber, und mit auffallendem Lichte sieht man übrigens deutlich, dass die Knochenkörperchen keineswegs hohl, sondern mit einer weissen Substanz ausgefüllt sind.

Die Knochenkörperchen der Fische, oder die Bildungen, die ihnen analog seyn dürften, scheinen zu variiren. Ich habe zu wenige Fischknochen zur Disposition gehabt, um Unterschiede aufstellen zu können, welche vielleicht mehr oder weniger den natürlichen Familien dieser Thiere entsprechen würden, und ich muss mich daher begnügen, die vereinzelten Beobachtungen anzugeben, die ich zu machen Gelegenheit hatte.

Bei einigen Fischen, beim Hecht, bei einigen Cyprinus-Arten und bei einer kleinen Scholle, habe ich rundliche Körperchen von der Grösse der menschlichen Knochenkörperchen gefunden, welche aber nie die Ausläufe dieser zeigten und stets hell waren. Sie waren also hohl, oder wenigstens mit einer vollkommen durchsichtigen Substanz erfüllt.

In den der Schädelknochen von *Cobitis fossilis* fand ich dunkle Flecke, theils von der Grösse der Knochenkörperchen, theils etwas grösser. Sie erschienen körnig, aber sie waren nicht scharf begränzt, und wenn sie sich gegenseitig näherten oder vereinigten, so geschah diess nicht, wie bei den Knochenkörperchen, durch deutliche begränzte radienartige Verzweigungen, sondern bloss durch Verlängerung oder Ausdehnung der dunklen körnigen Substanz selbst und ohne scharfen Contour.

Von den vorher angegebenen scharf gezeichneten, oder durchsichtigen Körperchen des Hechtes oder der Karpfenarten war hier nichts zu bemerken. Tab. II. Fig. 13 zeigt ein nicht geschliffenes Stück des Oberschädels von *Cobitis fossilis*.

Die Fortsätze der Rückwirbel von *Muraena anguilla* zeigten ähnliche Flecken, aber es lagen einzeln zwischen ihnen zerstreut, schärfer begränzte Körperchen, die, ähnlich den Knorpelkörperchen höherer Thiere, an ihren Längsenden Ausläufe zeigten, die dunkel gefärbt waren und sich so den Knochenkörperchen schon mehr näherten.

Bei *Pleuronectes platessa* habe ich in einem Kopfknochen längliche Formen getroffen, welche sich theils zu wirklichen Kanälchen verlängerten, theils aber kürzer waren, spitz ausliefen, und sich auf diese Weise der Gestalt der Knochenkörperchen näherten. Sie lagen sämmtlich in ziemlich gleicher Reihenfolge und schienen meist durch die dünnen Ausläufe vereinigt, während ihre Gesammtrichtung dem Längsverlaufe des Knochens entsprach, und ihre Färbung war nur um weniges dunkler, als die sie umgebende Knochensubstanz. Tab. II. Fig. 12 zeigt diesen Durchschnitt.

Bei einer kleineren Schollenart, vielleicht *P. solea*, waren mehr rundliche und kleinere Körperchen vorhanden, auf ähnliche Art wie bei den Karpfen und dem Hechte sichtbar, und eben so wohl wie dort hell und nur durch den Contour von der übrigen Knochenmasse unterschieden.

In einem Wirbelfortsatze des Kabeljau habe ich ganz vollkommene Knochenkörperchen gefunden, was nämlich den grössten Theil derselben betrifft. Es waren dieselben dunkel und sichtlich mit einer körnigen Substanz angefüllt. Sie zeigt radienartige Verzweigungen, welche, wenn sie auch hauptsächlich an den Längsenden der Körperchen sichtbar waren, doch auch seitlich verliefen, und auch die durchschnittliche Grösse derselben kam jenen der Säugethiere gleich. Es waren indess, wenn gleich in geringerer Anzahl, auch kleinere und grössere Körperchen zu beobachten, und wenn ich mich nicht getäuscht habe, so waren die kleineren stets an den Enden zu beobachten, wo der Knochen dünner war, so wie die grösseren an dickeren Stellen des

Knochens. Diese grösseren Körperchen, welche bisweilen ganz nahe zusammen gelagert waren, hatten weniger deutlich ausgesprochene Contoure, obgleich noch in die Länge gezogene Form, und näherten sich in etwas den oben bei *Cobitis fossilis* beschriebenen Flecken. Eine allgemeine Stellung der Körperchen ihrer Längsrichtung nach, nach jener des Knochens, war deutlich zu erkennen, eben so wie öfters gegenseitige Verbindung desselben durch deren spitze radienartige Ausläufe an den Längsenden. Es zeigt Tab. II. Fig. 11 den eben beschriebenen Knochen, ungeschliffen. Ich muss bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ich bei den Fischknochen öfters gefunden habe, dass durch das Schleifen die mikroskopische Struktur derselben in etwas verändert wird, wie mich kleine Stücke eines und desselben Knochens bei den gleichzeitigen Beobachtungen lehrten. Man findet die Kanälchen und Körperchen, wenn selbe vorher dunkel waren, nach dem Schleifen häufiger heller, als diess bei eben so behandelten Knochen von höheren Thieren der Fall ist, und auch die Form scheint verändert. Wahrscheinlich mag die weniger feste Beschaffenheit der Fischknochen hieran schuld seyn, wodurch dieselben auch bei vorsichtigem Schleifen leichter verletzt oder gedrückt werden. Vielleicht haftet auch die Substanz, welche die Kanälchen ausfüllt, weniger fest in ihnen, als bei anderen Knochen.

Eben so deutlich, und durchgängig den Knochenkörperchen höherer Thiere gleich, habe ich dieselben im Knochenschilde des Hausen gefunden, und habe schon oben erwähnt, dass diese Knochen sich in ihrer Struktur am meisten den Knochen höherer Thiere zu nähern scheinen.

Im Knochenschilde des Stör habe ich keine gefunden. —

Markkanälchen und Knochenkörperchen in pathologischen Knochen. — Osteomalacie.

Was das Vorkommen der Markkanälchen und Knochenkörperchen in krankhaften Knochen und in pathologischen Ossificationen betrifft, so hat man beide in den meisten Fällen gefunden, aber mit veränderter Form. *J. Müller* hat in sehr hohen Graden

von Osteomalacie Knochenkörperchen gefunden. Ich habe Knochen einer Frau von 75 Jahren zur Analyse erhalten, und Tab. III Fig. 9 zeigt den Querdurchschnitt der Tibia. Es waren die Knochenwände kaum 1‴ dick, biegsam und die Markhöhle mit einem Markfette erfüllt, was bei gewöhnlicher Temperatur (+ 15—16° R.) zwar nicht aus dem Knochen träufelte, aber doch offenbar flüssiger als von gesunden Knochen war. Während ein Theil der Markkanälchen ihre gewöhnliche Form beibehalten hatte, waren andere bedeutend erweitert, so dass wohl an manchen Stellen sich mehrere Kanälchen zu einem grossen Kanale von unregelmässiger Form verbunden hatten. Die normalen Kanälchen erschienen gefüllt wie die gesunden Knochen, die erweiterten waren theils hohl, theils halbgefüllt. Wie schon die Analyse des äusserlich vollkommen gereinigten und vom Fette befreiten Knochen ergab, war derselbe dennoch sehr fetthaltig, indem durch Behandlung mit Aether aus demselben 8.56 pCt. ausgeschieden wurden. Dieses Fett war grösstentheils in den Markkanälchen abgelagert, denn wenn diese unter dem Mikroskope mit verdünnter Säure behandelt wurden, äusserte die letztere keinen Einfluss auf die Ausfüllungsmasse der Kanälchen, und es schien sich mit den Knochenkörperchen eben so zu verhalten. Wurde mit Aether behandelt, und alsdann Säure zugesetzt, so löste sich der Inhalt der Kanälchen auf, wie dies immer der Fall war. Aber durch den Aether wurde keineswegs alle Substanz aus den Markkanälchen entfernt, denn sie blieben nachher eben so dunkel, als sie vor der Behandlung mit Aether gewesen waren. Es war mithin die dunkle Ausfüllungsmasse der Kanälchen blos von Fett durchdrungen, damit getränkt. Einige Knochenkörperchen hatten noch ihre normale Form, waren aber heller als im gewöhnlichen Zustande, doch noch etwas mit dunkler Substanz erfüllt, andere waren von unregelmässiger Form und sichtlich leer, und kamen den Körperchen des künstlich dargestellten Knochenknorpels gleich. Die ganze Masse der Knochenkörperchen schien aber vermindert, und ein Theil derselben verschwunden oder unsichtbar geworden. Die Lamellen des Knochenknorpels waren um einige noch im normalen Zustande befindlichen Markkanälchen ersichtlich und auch

durch die Lage der Knorpelkörperchen angedeutet, aber ich kann nicht sagen, dass selbe viel deutlicher gewesen wären, als solches bei manchen gesunden Knochen ebenfalls der Fall war. Die ganze, zwischen den Kanälchen liegende Substanz war aber grösstentheils heller als beim gesunden Knochen und zeigte nur einzelne dunklere schwachkörnige Stellen. *)

Tab. III Fig. 7 zeigt den Querschnitt, und Fig. 8 den Längsschnitt eines andern Falles von Osteomalacie bei einer Frau von 83 Jahren. Der Knochen war stärker als bei dem vorigen Individuum, zeigte aber im Durchschnitte dieselben Erscheinungen unter dem Mikroskope wie der vorige. Es wurde das Femur untersucht. An dem vorliegenden Längsschnitte sieht man, dass die Kanälchen ganz mit dunkler Substanz erfüllt sind, und dass ihre Ausdehnung in die übrige Masse des Knochens ziemlich gleichförmig, und nicht etwa nur an einigen Stellen sich zu einzelnen Höhlen erweiternd, vor sich gegangen ist.

Noch einige Fälle von Osteomalacie verhielten sich diesen beiden, so eben angegeben, ähnlich, und es mochte nun der Knochen schon sehr stark geschwunden sein, oder die Knochenwände noch ziemliche Stärke zeigen, so waren doch immer noch einige scheinbar normale Knochenkanälchen anwesend, und die Erweiterung der andern überstieg nicht die derjenigen Fälle, welche in den beiden Zeichnungen angegeben sind.

Caries.

Bei Caries treten ähnliche Erscheinungen ein. Ich habe Gelegenheit gehabt mehrere Fälle zu beobachten, wo es möglich war, Durchschnitte zu schleifen und solche unter dem Mikroskope zu beobachten.

---

*) Wenn ich hier und im Folgenden von „dunkler Substanz," dunkler Ausfüllungsmasse der Kanälchen und Körperchen spreche, so ist, wenn es nicht besonders bemerkt ist, die die Kanälchen ausfüllende Masse verstanden, die bei auffallendem Lichte hell, aber bei durchfallendem, bei welchem meist gearbeitet wurde, dunkel erscheint.

Bei den Handknochen eines Mannes, der mehrere Jahre an Syphilis litt und hierauf an Pneumonie starb, war Caries in ziemlich hohem Grade eingetreten. Der Metacarpus des Zeigefingers war am stärksten angegriffen. Es war derselbe an der äusseren Seite bis auf die Stelle der Markhöhle zerfressen, und diese selbst mit einer Substanz erfüllt, die viel phosphorsaure Kalkerde enthielt und so den am meisten angegriffenen Stellen des Knochens in der Struktur ähnelte, das heisst: das Mark war verschwunden und die Markhöhle war mit einer pathologischen Neubildung ausgefüllt, so dass kaum bei Durchschnitten die Umrisse desselben zu erkennen waren. Beide Gelenkköpfe waren stark, jedoch der hintere am meisten angegriffen. Die erste Phalanx des Zeigefingers war an der Oberfläche rauh, jedoch scheinbar weniger angegriffen als der Metacarpus. Tab. III Fig. 10 zeigt den Querdurchschnitt dieses letzteren an einer Stelle, die zwar auch stark angegriffen war, aber dennoch das Schleifen erlaubte. Auf ähnliche Weise wie bei Osteomalacie waren die Knochenkörperchen zwar noch sichtbar, aber leer, helle, mehr in die Breite gezogen, und von den radienartigen Fortsätzen derselben war nichts zu bemerken. Durch den Querschnitt zogen sich Höhlungen, die offenbar aus der Vereinigung mehrerer Markkanälchen entstanden waren, aber ich habe in diesem Falle, so wie in den andern von Caries, welche ich unter dem Mikroskope beobachtete, immer gefunden, dass diese Erweiterungen der Markkanälchen nicht wie bei Osteomalacie mehr kreisförmig, sondern stets in die Länge, nämlich dem Querschnitte nach gesehen, verliefen, und diese Richtung entsprach meist dem Contour der äusseren Knochenwand und dem der Markhöhle. Einzelne dunkle, bisweilen ziemlich grosse Flecke, körnig und unregelmässig rissig waren hier, und das zwar stärker als bei Osteomalacie auf der sonst hellen Grundfläche der Knochensubstanz zu bemerken, und scheinen mir so wie dort auf eine Zersetzung derselben zu deuten, die vielleicht die Erweiterung der Kanälchen verbreiten mag. — Obschon die Phalanx äusserlich weniger angegriffen erschien, als der Metacarpus, zeigte sie unter dem Mikroskope doch dieselben Erscheinungen wie dieser, und auch die Analyse, wie später

angegeben werden wird, zeigte fast vollkommen gleiche Zusammensetzung. Die Markhöhle derselben war mit einer röthlichen serösen Substanz erfüllt.

Ein anderer, in Bezug auf die mikroskopische Struktur des Knochens nicht uninteressanter Fall ist der Folgende. Bei einem Manne von mittleren Jahren entstand durch äusserliche Verletzung des Schenkels Caries am Femur.

Im Verlaufe der Zeit heilte die Wunde, der Kranke kam wieder zum vollkommenen Gebrauch des Beines, empfand keine Schmerzen mehr an demselben, und starb nach Verlauf von etwa 8 Jahren an einer anderen, mit dem früheren Uebel in keinem Bezug stehenden Krankheit.*) Bei der Section wurde der früher krank gewesene Schenkelknochen herausgenommen. Tab. III. Fig. 1. zeigt das herausgenommene Stück, so wie ich es erhalten habe. Die Dicke der Knochenwand betrug etwa 1‴ — 1.5‴, und diese waren, wie die Abbildung zeigt, an vielen Stellen bedeutend durchlöchert, während sie an den Rändern der Durchlöcherung mit vielfältigen Auswüchsen versehen waren. Die nicht durchlöcherte Knochenwand erschien fest und glänzend, und war mit freiem Auge vom gesunden Knochen nicht zu unterscheiden.

Ob im frischen Zustande noch Knochenmark in der Markhöhle vorhanden, wie sich die fehlenden Theile des Knochens, die Gelenkköpfe und die den Knochen begränzenden Weichtheile verhielten, habe ich nicht in Erfahrung bringen können. Der Querdurchschnitt dieses Knochens, Tab. III. Fig. 11, verhielt sich sowohl in der Nähe der durchlöcherten Stellen, als auch an den festen Wandungen desselben, der mikroskopischen Beobachtung gleich. Es zeigten sich einzelne Markkanälchen von normaler Grösse, aber die meisten derselben waren zu grossen, ebenfalls in die Länge gezogenen Höhlungen zusammengeflossen, welche, wie beim vorigen Falle, dem Contour des

*) Ich führe von diesem Falle an, was ich von demselben habe erfahren können. Den kranken Knochen habe ich etwa 15 Jahre nach dem Tode des Individuums erhalten, und so liessen sich die näheren Umstände nicht mehr genau ermitteln.

Querschnittes des Knochens folgten. Die kleineren dieser Höhlen waren mit dunkler Substanz erfüllt, die grösseren nur theilweise oder gar nicht, und wie sich bei Betrachtung des bloss durchschnittenen und nicht fein geschliffenen Knochens bei auffallendem Lichte ergab, war dieses Leersein desselben keine Folge des Schleifens.

Die Knochenkörperchen befanden sich im normalen Zustande, sie waren dunkel, und bei den meisten derselben konnten die Ausläufe wahrgenommen werden. Es scheint mithin, dass, nachdem das Fortschreiten der Knochenkrankheit aufgehört hat, die Markkanälchen in dem Zustande geblieben sind, in welchen sie durch dieselbe versetzt worden sind, wenigstens sich nicht wieder bis zur normalen Grösse verengt haben, während die Knochenkörperchen wieder ihr vorheriges Aussehen erlangten und wieder in ihre frühere Funktion getreten sind. Die übrige Substanz des Knochens, die beim vorigen Falle stellenweise dunkel und körnig gefleckt erschien, war hier vollkommen von demselben Ansehen, wie bei gesunden Knochen.

Knochenbrüchigkeit.

Ich habe Knochen von Thieren erhalten, die an Knochenbrüchigkeit litten, welche Seuche sich in neuerer Zeit in mehreren Gegenden Deutschlands, und besonders in einigen Bezirken Bayerns, auf eine bedrohliche Weise gezeigt hat. An diesen Knochen habe ich aber keine Abweichung in der Struktur gegen gesunde Knochen finden können. Die ganze Substanz des Knochen schien aber sich etwas vermindert zu haben, und diess war besonders bei den Röhrenknochen der Fall, welche dünner als die gesunder Thiere erschienen. Beim Durchsägen und bei Versuchen, dieselben zu zerbrechen, zeigten sie dieselbe Festigkeit, wie gesunde Knochen, und auch das specificirte Gewicht derselben variirte nicht. Eben so ergab die Analyse nur sehr geringe oder gar keine Unterschiede. Die Knochen kamen von einem und demselben Thiere, einer Kuh, und es ist wohl möglich, dass die Krankheit noch kein hohes Stadium erreicht hatte.

Verkümmerung des Knochens.

Bei einem anormal kleinen, verkümmerten Knochen vom *Lepus cuniculus* habe ich die Markkanälchen kleiner, als in den gesunden Knochen desselben Thieres gefunden. Es war Ulna und Radius des rechten Fusses schwach gekrümmt, etwa um einen halben Zoll länger, als die gesunden entsprechenden Knochen des anderen Fusses, und zu einem Knochen verwachsen. Der Durchschnitt zeigte, dass die Verwachsungsstelle durch eine Reihe starker Markkanälchen bezeichnet war, die grösser als die der gesunden Knochen waren, während die der Knochenröhre selbst kleiner, als im normalen Zustande, gesehen wurden. Die Knochenkörperchen waren häufig vorhanden, dunkel und vollkommen regelmässig.

Exostose.

Deutlich habe ich bei einer Exostose sowohl Knochenkörperchen als Markkanälchen beobachtet. Der Humerus eines jungen Huhnes von etwa 8 Wochen war mit einer äusserst voluminösen Geschwulst umgeben, welche bis dicht an die Gelenkköpfe reichte und sammt dem Knochen, nach dem Trocknen desselben, 7.322 Grammes wog. Diese Substanz war fast durchgängig fest und nur an einigen Stellen schwammig und von gelbweisser Farbe, wie der Knochen selbst. Die festeren Stellen erlaubten sehr wohl das Schleifen derselben, und es stellt Tab. III. Fig. 12 den Querdurchschnitt, nach der Richtung des Knochens genommen, dar, und Fig. 13 a den Querschnitt eines Stückes des Knochens selbst, so wie b die Ausfüllungsmasse des Markkanals, welche ebenfalls fest und knochenähnlich war. Die Geschwulst selbst zeigt, und es wurde solches durch mehrere, nach verschiedenen Richtungen des Präparates hingeführte Durchschnitte bestätigt, Kanälchen, die sich gegenseitig verzweigend und mannichfach gewunden verlaufen, wie denn auch die Zeichnung, Längs- und Querschnitte derselben auf einem kurzen Raum zusammengedrängt, zeigt.

Der Durchmesser der Kanälchen ist grösser, als solcher gewöhnlich bei den Vögeln erscheint, und sie sind mit dunkler körniger Substanz erfüllt. Zwischen denselben, scheinbar ohne regelmässige Lagerung, sind die Knochenkörperchen zerstreut, von welchen einige rundlich und helle erscheinen, andere aber die gewöhnliche Form, radienartige Ausläufe und dunkle Färbung zeigen. Die zwischen den Kanälchen und Körperchen befindliche Substanz ist theilweise wieder dunkler gefärbt, rissig, körnig, während andere Parthien helle und normalem Knochen ähnlich erscheinen.

Im Humerus selbst Fig. 13 a, finden sich nur wenige Kanälchen von normalem Durchmesser, die meisten sind erweitert, aber wie es scheint sehr gedrängt mit einer dunklen Masse ausgefüllt. Einzelne Knochenkörperchen erscheinen normal, andere leer wie beim Knochenknorpel. Die Zwischensubstanz ist unklar und körnig.

Die Substanz, welche in der Markhöhle an die Stelle des Knochenmarkes getreten ist, konnte nicht so vollkommen dünn geschliffen werden, als das Knochenstückchen selbst, indem sie zerbröckelte. Sie ist deshalb auf der Zeichnung etwas dunkler dargestellt, so wie sie im Verhältniss zum Knochen gesehen wurde. So viel sich erkennen lässt, scheinen auch in ihr verschlungene dunklere Kanäle vorzukommen, wenn gleich die Mehrzahl derselben einen Längsverlauf, jenen des Knochens selbst ähnlich, zu haben scheinen.

Necrose.

Bei necrotischen Knochen habe ich die Markkanälchen um das zwei- bis dreifache ihres normalen Durchmessers erweitert gefunden, aber solches fast regelmässig rund und nicht mit zerfressenen Rändern, ähnlicher der analogen Erscheinung bei Osteomalacie, als jener bei Caries. Die Knochenkörperchen waren normal, dunkel und mit vielen und deutlichen Ausläufen versehen.

Ich habe Solches in mehreren Fällen beobachtet. Z. B. bei necrotischen Knochenstückchen, welche während des ziemlich

langwierigen Verlaufes der Heilung eines Knochenbruches des Femur ausgestossen wurden.

Ferner bei Knochenstücken einer Tibia, auf ähnliche Weise erhalten, und bei einem Stücke der zweiten Phalanx, durch Eiterung während eines Panaritium aus gestossen.

Callus.

Auch im Callus habe ich sowohl Markkanälchen als auch Knochenkörperchen gefunden, wie solches auch von andern Beobachtern z. B. von *Miescher* geschehen ist. Im Callus einer Pferds-Rippe Tab. III Fig. 5 zeigt die dunkle Stelle den Callus, die hellere, das Bruchende des Knochens an. Es wurde quer durch die verwachsene Stelle geschnitten, und so bald die Grenze zwischen Callus und Knochen gefunden. Auch hier war, wie oben bei der Exostose angegeben wurde, die frisch verknöcherte Stelle nicht wohl so vollkommen dünn zu schleifen als der Knochen, doch aber hinlänglich für die Beobachtung. Indessen ist der dunklere Ton des Callus nicht allein die Folge der grösseren Dicke des Präparates, denn Ränder, die sich bisweilen wohl so dünn als der Knochen selbst geschliffen zeigten, waren doch stets etwas dunkler als jener. Während man hier im Callus mehrere Kanälchen sieht, die denen im Knochen selbst gleichkommen, und eben so wie jene einen Längsverlauf nach der Richtung des Knochens zeigen, laufen andere quer und gewunden durch die neugebildete Substanz, wobei kleine Verästlungen und dunklere Stellen derselben häufig vorkommen. In einer grösseren heller gefärbten Parthie des Callus a, die bis auf eine kleine Strecke hin scharf begränzt ist und vollkommen dem Querschnitte eines Kanales ähnlich sieht, kommen Flecke vor, die jedenfalls Knochenkörperchen sind, so wie sie auch in andern Theilen der Neubildung gesehen werden, noch helle, nämlich wie im künstlichen Knochenknorpel und nur selten mit Ausläufen versehen. Ich habe auch an einigen andern Durchschnitten desselben Präparates diese Erscheinung wahrgenommen. In Längsschnitten habe ich sie nicht gefunden. Ich will dieselbe nicht erklären, aber schwer-

lich dürfte dieser Kanal oder diese Höhle den Funktionen der eigentlichen Markkanälchen entsprechen.

Ich hatte sechs Rippen ein und desselben Thieres erhalten, welche alle gebrochen und wieder verwachsen waren, und wie es der Richtung nach schien, alle zu gleicher Zeit, und habe mit denselben eben in Bezug auf Callus, verschiedene andere Versuche angestellt, welche nicht hierher gehören. Als ich indess eine desselben mit verdünnter Säure von der Kalkerde befreit, mit Wasser ausgewaschen, und hierauf längere Zeit in Weingeist aufbewahrt hatte, fand ich bei Durchschneidung derselben, dass die ganze Knorpelmasse des Callus sich gelb gefärbt hatte, während der Knochenknorpel heller und fast weiss geblieben war, und dieser Unterschied in der Färbung blieb auch an den ganz dünnen Durchschnitten kenntlich, die mit einiger Uebung aus dem von Knochenerde befreiten Knorpel sich leicht darstellen lassen. Es waren auf diese Weise leicht und nach allen Richtungen hin die Stellen zu erkennen, wo die Bruchenden mit der Neubildung verwachsen waren, und es konnte eben so wahrgenommen werden, dass mitten im Callus selbst Splitter des alten Knochens zerstreut und verwachsen waren. Dass diese letztere nicht etwa weiter fortgeschrittene Verknöcherungspunkte des Callus selbst waren, erhellte aus der Richtung, in welcher die Markkanälchen in ihnen verliefen, indem solche oft quer gegen den Längsverlauf des Knochens gelagert waren. An solchen Punkten und eben so an den Verwachsungsstellen selbst konnte sehr gut die Art beobachtet werden, wie sich die neuentstandenen Gefässe des Callus an die Bruchenden anschliessen. Tab. V Fig. 8 zeigt einen solchen Längsdurchschnitt bei 70 facher Vergrösserung. Durch die Markkanälchen des alten Knochens scheint derselbe an einigen Stellen mit der Neubildung verflochten, während an anderen starke Kanälchen des Callus sich an den alten Knochen angelagert haben, welche vielleicht durch feine Ausläufe mit demselben communiciren, was aber beim Knochenknorpel, wo solche feinere Gefässe meist unsichtbar werden, nicht beobachtet werden konnte.

Die Knorpellamellen waren beim alten Knochen deutlich sichtbar, bei der verworrenen Neubildung habe ich keine sehen können, die Knochenkörperchen erschienen wie gewöhnlich beim Knochenknorpel und hier, bei schwacher Vergrösserung nur als Pünktchen; ich habe beide in der Zeichnung weggelassen, da ich nur den Verlauf der Markkanälchen habe deutlich machen wollen. —

Im Callus der Tibia, bei einem sehr alten Exemplare von *Lepus Cuniculus*, haben die Markkanälchen einen Querdurchmesser, der dem des gesunden Knochens nur wenig an Grösse übertrifft. Doch entspricht der Verlauf aller, nicht wie dort, der Längsrichtung des Knochens, sondern es laufen solche auch quer über. Die Knochenkörperchen sind deutlich ausgesprochen, dunkel und theilweise mit Ausbrüchen versehen. Die zwischen den Markkanälchen liegende Substanz des Knochen war nur an einigen Stellen dunkler gefärbt und schwach körnig, sonst klar und wie der gesunde Knochen. Tab. III Fig. 6 stellt den Querdurchschnitt dieses Callus dar, dessen Alter nicht ermittelt werden konnte.

Ganz ähnlich verhielt sich Callus, der sich um das gebrochene Femur eines Feldhasen abgelagert hatte. Es war das Femur etwa im ersten Dritttheile seiner Länge, vom Becken aus gerechnet, gebrochen. Die Bruchenden waren aber nicht zusammen gewachsen, sondern es waren die Knochen blos durch ein um beide Knochenstücke gelagerte unförmliche Callusmasse seitlich verbunden, während das eine Bruchende, der grössere untere Theil des Femur, spitz und nur wenig abgerundet in den Muskeln steckte, und dort in einer, mit einer häutigen Membran ausgekleideten Höhle sich frei bewegte. Dieser Theil des Knochens war hohl, d. h. nicht mit Mark erfüllt, zeigte aber bis an die äussersten Bruchenden vollkommen normale Struktur unter dem Mikroskope, und nicht die Veränderungen, die wie ich oben anführte, necrotische Knochen an sich beobachten liessen. Der bis auf den Gelenkkopf ganz in Callus eingehüllte obere Theil des Knochens, war in der Markröhre gänzlich mit der Callusmasse ähnlicher Substanz ausgefüllt. Es zeigt Tab. III Fig. 2 den gebrochenen Knochen um

einen Theil des Beckens, während die nicht schraffirten Stellen die Callusmasse andeuten und den Verlauf der in selbe eingeschlossnen Knochen, wie selber durch mehrfache Durchschnitte klar geworden. Wie erwähnt, verhielt sich unter dem Mikroskope die Callusmasse der vorigen gleich, und das war an den Stellen, die bei der Analyse, welche weiter unten angegeben ist, mehr anorganische Substanz zeigte, vollkommen der Fall, während andere Parthien des Callus, bei welchen sich mehr organische Substanz vorfand, weitere Markkanälchen und dunklere verworrene Grundmasse zeigten.

Ich habe bei einigen Kaninchen, denen absichtlich und zu gleicher Zeit Röhrenknochen gebrochen wurden, die Bemerkung gemacht, dass ebenfalls bei älterem Callus und bei Vorherrschen der anorganischen Substanz der Durchmesser der Kanälchen sich verringert, während die Grundmasse heller wird und die Knochenkörperchen normaler erscheinen. Indessen war bei dem in Rede stehenden Falle bei *Lepus timidus* nicht etwa ein schichtenweises Zunehmen der anorganischen Substanz und damit verbundene normalere Struktur des Callus zu beobachten, sondern es waren einzelne, bald näher, bald weiter von Knochen entfernte Stellen, welche die bezeichneten Unterschiede zeigten.

Bei Vogelknochen habe ich ähnliche Erscheinungen getroffen. Tab. III Fig. 14 zeigt den Querdurchschnitt eines Callus der Tibia von *Tetrao perdrix*, a) die Callusmasse, b) den damit verbundenen Knochen. Es zeigt sich hier wieder dieselbe Erscheinung wie bei der oben erwähnten Rippe des Pferdes, dass nämlich einige der weiten Kanäle mit einer gegen die Grundmasse des Callus heller gefärbten Substanz ausgefüllt sind, und dass sich in denselben Knochenkörperchen wahrnehmen lassen. Bei einem Callus der Tibia bei *Psittacus cristatus*, welcher Knochen nebenher gesagt fast bei allen Papageyen, die lebend zu uns gebracht werden, gebrochen und wieder geheilt gefunden wird, habe ich die Kanälchen bedeutend enger als bei dem vorliegenden Falle beim Feldhuhn gefunden. Diess bestättigt die oben an den Kaninchen gemachte Erfahrung.

Bei einer Goldamsel, *(Oriolus galbula,)* welche durch einen Schuss verwundet wurde, indem durch ein Schrotkorn

die Mittelhandknochen zerschmettert wurden, hatte sich nach Verlauf von 16 Tagen eine bedeutende Callusmasse um die verletzten Knochen gebildet, und auch die Verletzung der Weichtheile schien vollkommen geheilt. Das Thier hatte, so lange es nach seiner Verwundung gefangen gehalten wurde, nur höchst spärliche Nahrung zu sich genommen, und war sehr wahrscheinlich Hungers gestorben, trotz dem aber hatte doch die starke Callusbildung statt gefunden. —

Knochenknorpel.

Es wurde schon oben des Knochenknorpels erwähnt, der organischen Grundlage des Knochens, der einzelnen Lamellen, welche die Markkanälchen umgeben, und der Knochenkörperchen, welche in demselben gefunden werden.

Man kann an macerirtem Knochenknorpel von Röhrenknochen, welche an ihrer Aussenseite nicht sehr viele Markkanälchen zeigen, leicht flache, einzelne Stückchen abziehen, welche aus mehreren solchen Lamellen bestehen, da hier dieselbe noch dem Contour des ganzen Knochens folgen und nicht so häufig um die Markkanälchen gelagert sind. Es ist mir nie gelungen, solche Lamellen einzeln zu erhalten, und nur selten solche, in welchen nicht Markröhrchen eingeschlossen gewesen wären. Diese letzteren waren dann stets als Röhren zu sehen, die sich gegenseitig verweigten, und auf oben angegebene Art von einem weiteren Röhrensysteme der Lamellen umgeben waren. Aber bei solchen Stückchen des Knochenknorpels, bei welchen nur ein kleiner Theil desselben durchschnitten, der grösste aber abgerissen wird, bemerkt man deutlich, dass das Markkanälchen nicht etwa durch das kleinste innerste Röhrchen der Knorpelsubstanz gebildet wird, sondern dass die Wände desselben durch eine eigene Substanz gebildet werden. Denn man bemerkt öfters solche Röhrchen frei über den Knorpellamellen hervor stehen, und kann wahrnehmen, dass ihre Wandungen einfach sind, aber dabei dicker als die einzelnen Knorpellamellen. Ich habe in einigen Fällen, besonders bei alten

menschlichen Knochen, die ziemlich fettreich waren, eine deutliche gelbe Farbe dieser letzten dickeren Wand des Markkanälchens beobachtet, wodurch deren Durchmesser besonders klar gesehen werden konnte. Vielleicht hat das Fett bei dieser Färbung eine Rolle gespielt.

Die einzelnen Lamellen des Knochenknorpels, welche am besten gemessen werden können, wenn seine Querschnitte etwas zusammen gedrückt werden, wodurch die Umrisse derselben deutlich hervortreten, sind von *Weber* auf 0.006—0 012‴, von *Miescher* auf 0.0027‴, von *Krause* auf 0.003—0.007‴, von *Bruns* auf 0.003—0003‴ geschäzt. *Köstlin* giebt sie zu $^1/_{4440}$ engl. Linien *) an.

Weber hat Rindsknochen untersucht, und es wären mithin die Lamellen dieser um ein Bedeutendes stärker als die des Menschen.

Ueber die Durchschnitte dieser Lamellen und mithin durch diese selbst, laufen feine Streifen oder Linien, welche vom Markkanälchen aus, das Röhrensystem der ersteren durchbrechen und es scheint also, als wären die Wände aller dieser Lamellen von feinen Oeffnungen durchzogen oder vereinigt. Diese Linien der Kanäle schneiden im Querschnitte des Knochens die concentrischen Streifen, welche die Markkanälchen umgeben, am Längsschnitte aber durchschneiden sie wieder rechtwinklich dieselben Streifen der Lamellen, welche jetzt, als parallele Linien dem Längsdurchmesser des Knochens folgend, gesehen werden.

Diese Kanälchen werden für die radienartigen Ausläufe der Knochenkörperchen und für Fortsetzungen derselben gehalten. Wenn ich Knochen, einerlei von welchen Thieren, so lange mit verdünnter Säure behandelte, bis der wieder gehörig ausgewaschene Knorpel keine, oder bei grösseren Quantitäten, die verbrannt wurden, nur höchst geringe, kaum wägbare Spur von Asche gab, habe ich von diesen Streifen nur wenig wahrnehmen können. Aber bei Durchschnitten von Knochenknorpel, welche nicht vollkommen von der Kalkerde befreit waren, habe ich sie

*) Die mikroskop. Forschungen von O. Köstlin. p. 139. Es steht dort $^1/_{4440}$ E. Z., was wohl ein Druckfehler ist.

sehr gut gesehen. Es verschwinden aber auch auf gleiche Weise die Fortsätze der Knochenkörperchen bei vollständigem Ausziehen des Knochens mit Salzsäure, und diess ist ein Beweis mehr für die Identität beider.

Dass aber durch die radienartigen Fortsätze der Knochenkörperchen jedenfalls die Lamellen des Knochenknorpels durchbrochen werden, ist sehr klar. Denn da man ein System von Röhren nachgewiesen hat, welches die Markkanäle umgiebt; da man den Durchmesser dieser Röhrenwände gemessen hat, und da man sieht, dass bei allen Querschnitten Fortsätze von den Knochenkörperchen auslaufen, die den Durchmesser, sogar mehrerer, solcher Röhrenwände übertreffen, so wäre nicht abzusehen, wie sie ihren Verlauf haben sollten, wenn man nicht annehmen will, dass sie geradezu die Knorpel-Lamellen, welche die Röhren bilden, durchbrechen.

Krause hat die Wände der Markkanälchen mit feinen Oeffnungen von 0.0006‴ Durchmesser besetzt gefunden, und glaubt, dass diese die Verbindung der Markkanälchen mit den so eben erwähnten Ausläufen der Knochenkörperchen seyen; und *Henle* meint bei dieser Gelegenheit, dass, wenn wirklich Pünktchen auf der Oberfläche der Markkanälchen gesehen wurden, es doch schwer festzustellen sey, ob solches blinde Enden der Ausläufe der Knochenkörperchen oder wirkliche Oeffnungen seyen. Am von Knochenerde befreiten Knorpel kann man kaum die Fortsätze der Körperchen selbst beobachten, welche sich doch als Linien darstellen, während sich die fraglichen Oeffnungen als Punkte zeigen müssen; am Knochen selbst, und an dem nur bis auf einen gewissen Grad mit Salzsäure behandelten Knochenknorpel sind die Röhren, die die Markkanälchen bilden, wenn es gelingt, sie frei zu legen, mit körniger Substanz erfüllt, und diese muss so die Beobachtung der von *Krause* gesehenen Oeffnungen sehr erschweren. Ich habe sie nie sehen können. Sehr starke Vergrösserungen bei auffallendem Lichte begünstigen vielleicht ihre Wahrnehmung.

Was die Wahrscheinlichkeit ihrer Existenz betrifft, so ist selbe kaum zu bezweifeln, und wäre meiner Ansicht nach zu vermuthen, wenn man sie sogar nicht gesehen hätte, wenigstens

lässt sich die Verbreitung der Kalksalze durch die ganze Masse des Knochens sehr ungezwungen auf diese Weise denken.

Die Struktur der einzelnen Knorpel-Lamellen beschreibt *Henle* glashell oder feinkörnig, bisweilen aber auch faserig, und diese einzelnen Fasern sind durcheinandergesetzt, um nicht auf längeren Strecken zu isoliren. Sie gleichen mithin den Faserknorpeln.

Miescher hat gefunden, dass die Knochenlamellen nicht bei Kindern vorkommen, sondern erst bei Erwachsenen deutlich als um die Markhöhle gereihte Röhrensysteme erscheinen. Ich habe beim Foetus und bei einem neugebornen, aber vollkommen ausgetragenen Kinde am künstlich dargestellten Knochenknorpel ebenfalls keine Lamellen wahrnehmen können, auch bei sehr sorgfältig dargestellten Durchschnitten. Indess war beim Kinde eine Lagerung der Knochenkörperchen um die Markkanälchen ringförmiger Gestalt, wenn auch nicht so deutlich wie beim Erwachsenen, dennoch sichtbar. Aber bei einem Knaben von 5 Jahren habe ich die Lamellen wie beim Erwachsenen auftreten gesehen.

Stoffwechsel der Knochen.

Dass die phosphorsaure Kalkerde sich im Knochen im Verhältnisse von 8 Atomen Kalk und 3 Atomen Phosphorsäure befindet, ist bekannt, und ich habe diese Zusammensetzung constant gefunden für die Knochen aller Wirbelthiere, für Neubildungen und alle pathologischen Fälle, welche ich untersucht habe. Eine andere Frage ist aber die, ob das Kalksalz im Knochen eine bestimmte Verbindung mit der Knorpelsubstanz eingegangen hat, oder ob es bloss mechanisch in demselben vertheilt ist.

Die Markkanälchen der Knochen und die Knochenkörperchen enthalten vorzugsweise Kalksalze, und das zwar neben dem phosphorsauren Kalke auch kohlensauren Kalk. Sie enthalten zwar auch Fett, denn wenn man Knochen, besonders solche, die ohnediess etwas fettreicher bei der Analyse sich ergeben, unter dem Mikroskop mit verdünnter Säure behandelt, bemerkt man anfänglich wenig oder gar keine Einwirkung. Hat man aber die Knochendurchschnitte vorher mit Aether erwärmt, so bemerkt man, dass sich zwar scheinbar die Ausfüllungsmasse der

Kanälchen und Knochenkörperchen nicht verändert hat, dass aber jetzt die Säure einwirkt. Es war also vorher die Ausfüllungsmasse mit Fett überzogen oder durchdrungen, und so vor der Einwirkung der wässerigen Säure geschützt. Sobald diess entfernt ist, beginnt sogleich bei Hinzufügung von Säure in den Markkanälchen und Knochenkörperchen eine Gasentwickelung, und dass solche vorzugsweise von den bezeichneten Stellen ausgeht, ist sehr gut wahrzunehmen, wenn man keine zu concentrirte Säure anwendet, und mithin die Gasentwickelung nicht zu heftig wird. Wäscht man mit Wasser und erneut die Säure, so werden endlich die Knochenkörperchen hell, wie die sie umgebende Zwischsensubstanz, und die Durchschnitte der Markkanälchen verlieren ebenfalls ihre Ausfüllungsmasse, erscheinen als Oeffnungen, und zu gleicher Zeit treten die concentrisch um selbe gereihten Knorpel-Lamellen hervor. Bei allen dem ist aber die Gasentwickelung nicht heftig genug, um glauben zu lassen, dass diese Ausfüllungsmasse allein aus kohlensaurem Kalke bestände*), welches bei dem geringen Gehalte mancher Knochen an diesem Salze ohnediess unhaltbar erscheint, obgleich ich gefunden habe, dass bei solchen, die viel davon enthielten, die Gasentwickelung stärker war.

---

*) J. Müller sagt in diesem Bezuge (Poggendorff's Annalen, Reihe II. B. 8. p. 329.) Folgendes: „Welcherlei erdige oder durch Säuren ausziehbare Bestandtheile die weisse Farbe der Knochenkörperchen und ihrer Kanälchen bewirken, lässt sich nicht ausmachen. In wässeriger Kohlensäure, welche fast kohlensauren Kalk löst, verändern sich die Körperchen und ihre Kanälchen nicht. Behandelte ich aber ganz feine Plättchen von Knochen, deren Knorpel durch Kochen mit Potasche grösstentheils ausgezogen war, unter dem Mikroskop mit sehr verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, so entwickelte sich regelmässig, wenn die Säure vom Rande aus die Körperchen erreichte, aus jedem etwas Luft, und zwar meist viel mehr, als die Capacität des Körperchens betrug.“ — Es hätte demnach doch fast den Anschein, als sey vorzugsweise kohlensaurer Kalk in den Knochenkörperchen abgelagert Aber es wäre wohl möglich, dass die Masse der die Körperchen ausfüllenden Substanz durch Rückstände der Potaschenlösung wäre vermehrt, und hierdurch der Kohlensäure Entwickelung bedingt worden.

Es scheinen demnach also die Kanälchen und Körperchen vorzugsweise die Kalksalze des Knochens und wohl auch die anderen anorganischen Substanzen zu enthalten, welche, wenn gleich in geringer Menge, in den Knochen gefunden werden. Aber auch in der Zwischensubstanz sind anorganische Stoffe befindlich, welches sehr deutlich nachgewiesen werden kann, wenn ein Knochenplättchen mit Kali oder mit kohlensaurem Kali gekocht wird, oder wenn man dasselbe glüht. Bei der Behandlung mit Kalien kann immer noch etwas organische Substanz zurückgeblieben seyn; hat man aber vollkommen ausgeglüht, so hat man es allein mit den anorganischen Bestandtheilen des Knochens zu thun. Ich habe Querschnitte von menschlichen und thierischen Röhrenknochen geglüht, und obgleich solche leicht springen und sich verkrümmen, wenn sie vorher sehr dünn geschliffen waren, so ist doch an kleinen Stückchen derselben, welche plan bleiben, noch hinlänglich Raum zum Beobachten. Es sind die so behandelten Knochen jetzt ganz weiss und auch in höchst dünnen Plättchen dennoch undurchsichtig. Es enthält also jedenfalls der zwischen den Kanälchen und Körperchen liegende Theil der Knochen auch Kalkerde. Aber Durchschnitte, die so dünn sind, dass sie stark durchscheinend, fast durchsichtig waren, werden jetzt vollkommen undurchsichtig, so dass sie nur bei auffallendem Lichte betrachtet werden können, obschon jedenfalls ihre Masse abgenommen hat. In welchem Zustande war die Kalkerde vorher, wo sie, bei Anwesenheit von organischer Substanz, durchsichtig erschien? Man muss zu einer anderen Lagerung der Atome seine Zuflucht nehmen, sey eine solche durch chemische Verbindung mit der Knorpelsubstanz bedingt, oder nicht.

Befeuchtet man mit Wasser, so werden die geglühten Durchschnitte wieder schwach durchscheinend; man kann dann die Knochenkörperchen sehen, welche wie die andere Substanz gefärbt sind und nur durch ihre Umrisse sich unterscheiden. *Müller* sagt, dass sie beim Trocknen zuerst dunkel würden, und hierauf die übrige Substanz, welche körnig erschien. Die Markkanälchen erscheinen jetzt nach dem Glühen weniger gefüllt als vorher. An den Wänden derselben hängt eine, wie es mir

schien, amorphe, etwas durchscheinende Masse, die indess bisweilen auch so ziemlich den ganzen Durchmesser derselben ausfüllt. Diess ist natürlich, denn da sie neben den Kalksalzen auch Fett und wohl auch organische Flüssigkeiten enthält, muss ihre Masse durch das Glühen verringert werden. Hat man so grosse plane Flächen der Querdurchschnitte vor sich, dass man mehrere Röhrensysteme der Markkanälchen übersehen kann, so bemerkt man, dass diese etwas erhaben sind, während die Parthien, welche die dem allgemeinen Umriss des Knochens folgenden Lamellen enthalten, vertiefter erscheinen. Die Stelle, wo das Markkanälchen beginnt, ist aber wieder vertieft, und das zwar so, dass es scheint, als habe die Substanz, die den eigentlichen Markkanal, die letzte Wand desselben, bildet, sich durch das Glühen etwas zusammen gezogen, während die Knorpellamellen, die den Markkanal röhrenförmig umgeben, sich ausgedehnt zu haben scheinen. Ich will nicht behaupten, dass die Wand des Markkanals aus einer Substanz besteht, die diese Eigenschaft besitzt, denn auch die einen grösseren Kreis beschreibenden Lamellen des Knorpels erscheinen unter demselben Verhältniss, und es wäre nicht wohl anzunehmen, dass auch diese vielleicht eine andere Zusammensetzung hätten, als die röhrenförmig gelagerten, allein ich führe an, was ich gesehen habe. Aber es ist wohl möglich, dass die Theile, die nach dem Glühen voluminöser erscheinen, mehr anorganische Substanz enthalten als die andern. Wenn die Durchschnitte nicht vollkommen durchgeglüht worden sind, und so unter das Mikroskop gebracht werden, kann man auch hier die lamellöse Struktur des Knorpels nachweisen. Denn in vielen Fällen sind die einzelnen Systeme, neben der Erhöhung derselben durch einen dunklen Rand begränzt, während die Ränder der Markkanälchen dunkler, bisweilen schwarz erscheinen. Ja ich habe zuweilen auch zwischen diesem äusseren dunkeln Rande und dem Markkanälchen mehrere dunkel gefärbte concentrische Streifen gesehen, welche offenbar die einzelnen Lamellen andeuteten. Man kann sich leicht überzeugen, dass diess keine Täuschung ist, etwa durch einen leeren Raum entstanden, denn wenn man die Perlen mit Wasser befeuchtet, so tritt die Erscheinung stärker

auf, die Streifen werden dunkler. Es ist aber die dunkle Färbung dieser Streifen von nicht vollkommen verbrannter Kohle entstanden, welche durch das Benetzen dunkler wird. Nimmt man ein grösseres Knochenplättchen, das halb verkohlt ist, und etwa grau erscheint, in gleiche Behandlung, so kann man sehr wohl sehen, dass selbes dunkler wird, wo es mit Wasser befeuchtet worden ist. Theilt man andererseits einen Durchschnitt, der unter dem Mikroskope die dunkle Streifung und die noch dunklere Färbung der Markkanälchen zeigt, in zwei Hälften, glüht die eine derselben stark aus, so ist an dieser Probe alle dunkle Färbung verschwunden, und kömmt auch durch Befeuchten nicht wieder zum Vorschein. Es sind also wahrscheinlich zwischen Lamellen, so wie in den Markkanälchen thierische Substanzen, vielleicht Flüssigkeiten eingeschlossen, oder circuliren vielmehr in denselben, die sich schwieriger verkohlen lassen als die Lamellen selbst.

Längsdurchschnitte von Knochen, die geglüht worden sind, verhalten sich auf ähnliche Weise.

Man sieht die Markkanälchen mit einer amorphen Substanz theilweise und unregelmässig angefüllt, und bei nicht vollkommen durchglühten Knochen kann man dunkle Streifung wahrnehmen, die parallel mit den Kanälchen verläuft, durch stärkeres Glühen verschwindet, und jener entspricht, die beim Querschnitt ringförmig auftritt.

Wenn man die Durchschnitte betrachtet, die man erhält, wenn die frischen Knochen durch Säure von aller anorganischen Substanz befreit worden ist, könnte man auf den ersten Blick glauben, dass die Kalkerde nur in den Markkanälchen und Knochenkörperchen vertheilt, im Knochen befindlich sei, untersucht man aber den geglühten Knochen, so geräth man in Versuchung, das Gegentheil zu glauben, denn jetzt erscheint die Zwischensubstanz dichter, erdehaltiger, als die Kanälchen und Körperchen. Mag aber in diesen letzteren auch organische Substanz neben anorganischer vorhanden sein, so scheint doch jedenfalls eine innigere Verbindung, wenn gleich keine chemische, in der Zwischensubstanz, die durch die Knorpellamellen vertreten wird, statt zu finden.

Welches aber sind, mit besonderer Rücksichtnahme auf die grosse Menge von Kalksalzen im Knochen, die Gefässe, durch welche sein Stoffwechsel bedingt wird?

Ich glaube vorzugsweise die Markkanälchen und dann die Knochenkörperchen. Dass die Knochen einem lebhaften Stoffwechsel unterworfen sind, geht aus vielen Erscheinungen und Versuchen hervor, von denen ich zuerst die bekannten mit Krapp anführen will. Wird Krapp in eine Lösung gebracht, die phosphorsauren Kalk enthält und letzterer gefüllt, erhält man einen rothen Niederschlag, da zugleich mit dem Kalke ein Antheil des Farbstoffes niederfällt. Hievon kann man sich schnell überzeugen, wenn man Krapp mit Ammoniak auszieht, und mit dieser Flüssigkeit die Lösung des phosphorsauren Kalkes in Salzsäure, oder auch eine salzsaure Lösung vom Knochen füllt. Ebenso verhält sich phosphorsaure Talkerde. Setzt man einer Lösung von Kalk in Salzsäure die ammoniakalische Krappflüssigkeit zu, so erhält man einen tief purpurrothen Niederschlag, der viel intensiver gefärbt ist und schneller fällt, als jener, den man durch reine Salzsäure erhält, und ebenfalls Kalkerde enthält. Ein dem durch Füllen des phosphorsauren Kalks erhaltener ähnlicher Niederschlag wird erzeugt, wenn eine salzsaure Lösung des Kalkes mit Krapplösung, und hierauf schnell mit Kleesäure versetzt wird. Aus allem diesen erhellt die Verwandtschaft, welche die Kalkerde zum Krapp hat.

Füttert man nun Thiere mit Krapp, so färbt sich die Kalkerde der Knochen roth und diese Färbung tritt von Aussen nach der Markhöhle zu ein.

Diess haben *Flourens* und *Duhamel* durch Versuche dargethan, und sie haben dabei gefunden, dass, wird die Fütterung des Thieres mit Krapp nicht fortgesetzt, die äusseren Schichten des Knochens wieder weiss werden, während die mit Krapp gefärbte, weiter gegen Innen fortschreitet, und an der Markhöhle des Knochens endlich verschwindet. Bei wechselweise Krapp haltigem und gewöhnlichem Futter zeigte der Querschnitt des Knochens rothe Ringe, mit dazwischen liegenden weissen Schichten.

Als ich Kaninchen mit Krapp, der unter ihr gewöhnliches Futter, gehackte Rüben, gemengt wurde, fütterte, bemerkte ich nach 3 Tagen mit freiem Auge die Knochen noch nicht verändert, doch war das Knochenmark tief dunkelroth gefärbt, aber die Thiere berührten ihr Futter nicht weiter und starben Hungers.

Ich habe hierauf, wie es schon *Blumenbach* angegeben hat, die Thiere mit Pillen gefüttert, die aus Brodteig und Krapp bestanden, wozu denselben noch nebenher ihr gewöhnliches Futter gereicht wurde. Da ich diese Versuche sowohl auf alte als auch auf junge Thiere auszudehnen wünschte, aber keine ganz jungen Kaninchen zu jener Zeit erhalten konnte, so habe ich hiezu Tauben verwendet.

Was ich gefunden habe, ist Folgendes:

Als eine junge, noch nicht flügge Taube 4 Grammen Krapppulver in Brodteig erhielt, und 3 Stunden darauf getödtet wurde, fanden sich die Knochen des Flügels und des Fusses, mit freiem Auge gesehen, vollkommen roth gefärbt, und an den Gelenkköpfen erschien diese Färbung noch etwas lebhafter. Unter dem Mikroskope zeigte sich, dass die Markkanälchen am tiefsten roth gefärbt waren. Um diese herum lagen etwas heller gefärbte rothe Kreise, in ähnlicher Form wie die Knorpellamellen des künstlich dargestellten Knochenknorpels, sodann kam ein schmaler fast weiss gefärbter Kreis, der wieder von den rings um denselben liegenden dunkleren Ringen begränzt wurde.

Bei den Schädelknochen desselben Thieres waren die Markkanälchen, die hier sehr gut in ihrem Längsverlaufe bei durchfallendem Lichte gesehen werden konnten, sehr schön hellroth gefärbt, und sahen wie injicirt aus. Knochenkörperchen aber und die zwischen beiden liegende Substanz erschienen ungefärbt. Eine andere junge Taube, von demselben Alter, wurde täglich mit 6 Grammen Krapp gefüttert, und nach 3 Tagen getödtet.

Die Knochen waren noch tiefer roth, als bei der vorigen gefärbt. Auch hier erschienen die Querschnitte der Markkanälchen in den Flügel- und Fussknochen tief dunkelroth, aber die Zwischensubstanz war gleichmässig, wenn gleich etwas heller roth gefärbt. Schleift man Durchschnitte solcher Knochen,

so verschwindet die Färbung fast gänzlich und man kann daher nur bei auffallendem Lichte beobachten. So viel ich bei der so zulässigen Vergrösserung gesehen habe, hatten die Knochenkörperchen stets die Farbe der sie umgebenden Theile des Knochens, und waren nicht, gleich den Markkanälchen, dunkler roth gefärbt. Diess war bei den Kopfknochen dieser Taube deutlich zu bemerken, wo die zwischen den Markkanälchen liegende Substanz und die Knochenkörperchen ebenfalls, jedoch nur sehr schwach röthlich gefärbt erschien.

Während aber bei der ersten Taube der ganze Querschnitt der Knochen der Extremitäten gleich roth gefärbt erschien, mit Ausnahme der durch die ganze Fläche in gleicher Nuance auftretenden helleren Ringe als äusserste Gränze der anscheinend vom Markkanälchen ausgegangenen Färbung, erschien hier an dem äussersten Rande des Knochens, am Periosteum, ein tief dunkelrother Streif. Längsschnitte dieser stark gefärbten äusseren Schicht zeigten, dünn geschliffen, bei durchfallendem Lichte wieder die zwischen den Kanälchen liegende Substanz, und die Knochenkörperchen nur sehr schwach roth gefärbt, doch stärker als weiter gegen Innen.

Bei alten Tauben und bei eben solchen Kaninchen habe ich theilweise andere Erscheinungen gefunden. Das Knochenmark der nur zwei Tage mit Krapp gefütterten Thiere war auffallend roth gefärbt, und selbst bei jenen, die anfänglich Hungers gestorben waren, am Knochen selbst aber zeigt sich noch keinerlei Färbung. Nach 4tägigem Krappfutter aber waren, ähnlich den bei den Tauben, die Markkanälchen der Extremitäten-Knochen roth gefärbt, auch erschien das Fleisch dieser Thiere, das bekanntlich sonst weiss ist, jetzt ebenfalls dunkelroth. Die Kopfknochen waren nicht verändert. Bei fortgesetzter Krappfütterung an anderen Individuen, erschienen endlich auch die von andern Beobachtern gesehenen Ringe, die von Aussen nach Innen im Querschnitte des Knochens fortschritten. Ich habe aber nie an dieser ringförmigen Färbung, die von Aussen eintrat, einen Unterschied bemerken können, so dass z. B. die Knorpellamellen um die Markkanälchen stärker gefärbt gewesen wären.

Während der mit Mark erfüllte Humerus junger Tauben sich eben so schnell, als wie die übrigen Röhrenknochen, roth färbte, blieb der markfreie Humerus alter Thiere sehr lange unverändert, und selbst die Markkanälchen desselben färbten sich geraume Zeit später, als die der übrigen Knochen, und selbst als die der Kopfknochen. Nach 4 wöchentlicher Fütterung war an der Aussenseite des Humerus ein schwacher gelbröthlicher Ring sichtbar, den man wahrscheinlich nicht beachtet hätte, hätte man nicht gewusst, dass dem Thiere ein besonderes Futter gereicht worden wäre.

Roth gefärbte Knochen, die mit verdünnter Salzsäure von der Knochenerde befreit werden, verlieren ihre Färbung vollkommen. Bringt man aber feuchten Knochenknorpel in eine wässerige oder ammoniakalische Krapplösung, so färbt sich derselbe bald roth, durch verdünnte Säure aber wird die Färbung gleichfalls wieder entfernt. Da es schon längst bekannt war, dass die Knochen durch Krapp roth gefärbt werden, so hätte ich die vorstehenden Versuche nicht angestellt, wenn ich nicht die Hoffnung gehegt hätte, durch mikroskopische Beobachtung der gefärbten Knochen vielleicht auf ein Resultat zu kommen, welches über den Stoffwechsel der Knochen Aufschluss geben würde, in Betreff der Gefässe, durch welche derselbe stattfindet; und wenn ich andererseits nicht geglaubt hätte, einige Aufschlüsse über die Art zu erhalten, wie die Knochenerde im Knorpel abgelagert ist, oder ob eine chemische Verbindung beider stattfindet.

In Betreff des Stoffwechsels scheint hervorzugehen, dass allerdings die Markkanälchen die Wege sind, auf welchen er vorzugsweise stattfindet, denn solche färben sich im Knochen zuerst roth ab, aber das Knochenmark ist schon roth gefärbt, ehe sich noch eine Färbung der Kanälchen zeigt. Demnach schiene die Färbung desselben durch andere Gefässe verursacht worden zu seyn, und vom Marke aus sodann ein Eintreten der ernährenden Substanzen in den Knochen statt zu finden. Hiergegen spricht aber, dass die Färbung der ganzen Knochensubstanz bei alten Thieren von Aussen beginnt. Die eigentliche Umwandlung der neu zugeführten Theile, ihr Ver-

wandelt-Werden in Knochensubstanz geht also bei diesen an der Oberfläche des Knochens vor sich.

Dass aber das Mark aktiv zum Stoffwechsel beiträgt, dass es nicht bloss etwa die vom Periosteum her zugeführten Theile, die durch die Markkanälchen im Knochen circulirt haben, aufnimmt und auf anderem Wege wieder entfernt, dafür scheint zu sprechen, dass die Färbung des markleeren Humerus bei alten Vögeln so langsam vor sich geht. Es müssen also hier wohl Wechselwirkungen stattfinden, welche durch ähnliche Versuche nicht erklärt werden können.

Die schnelle Färbung der Knochen junger Thiere bestätigt die alte Erfahrung, dass der Stoffwechsel bei jungen Individuen bedeutend rascher vor sich geht, als bei älteren; denn diese Erscheinung gänzlich auf Kosten der Neubildung, im strengen Sinne des Wortes, zu setzen, halte ich nicht für zulässig, wenn ich gleich glaube, dass sie zum grössten Theile durch solche hervorgebracht worden ist. Junge Tauben, die 4 Grammes Krapp auf einmal erhalten hatten, zeigten, nachdem sie durch 8 Tage mit krappfreiem Futter gefüttert worden waren, noch dieselbe oder doch nur kaum merklich geringere Färbung, als solche, die wenige Stunden nach dem Genusse der färbenden Substanz getödtet worden waren.

Ich bemerke hier noch, dass *Mandl* in der oben angeführten Abhandlung anführt, dass die Knochenkörperchen bei den mit Krapp gefütterten Thieren intensiver roth gefärbt seyen, als die sie umgebende Substanz; ich habe aber, wie ich schon erwähnte, diess nicht finden können.

Weitere auf den Stoffwechsel der Knochen bezügliche Versuche wurden von *Chossat**) angestellt, und ich will wörtlich anführen, was derselbe angibt:

„Die interessante Frage, welche in der Sitzung am 21. Februar in der (Pariser) Akademie der Wissenschaften abgehandelt ward, veranlasst mich, letzterer allerdings früher, als ich es sonst gethan haben würde, das Resultat von Versuchen über

*) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Séances du 21. Mars 1842, und Froriep's Notizen B. XXIII. 291.

denselben Gegenstand mitzutheilen, um meine Ansprüche auf Priorität zu constatiren.

Die Physiologen, welche sich in der letzten Zeit mit der Ernährung des Knochensystems beschäftigt haben, sind sämmtlich in den Fusstapfen *Duhamel's* getreten, d. h., sie haben die Veränderungen beobachtet, welche die Fütterung mit mehr oder weniger stark mit Krapp versetzten Nahrungsmitteln in dem Ansehen des Knochengewebes zuwege bringt. Der von mir eingeschlagene Weg ist durchaus ein anderer und führt mehr gerade zum Ziele. Bei meinen Versuchen über die durch besondere Fütterungsarten veranlasste Erschöpfung hatte ich Gelegenheit, mich davon zu überzeugen, dass die Tauben eines Zusatzes von kalkigem Stoffe bedürfen; dass sie mit den von Natur in letzteren enthaltenen Kalktheilen nicht ausreichen. Da diess anfangs nicht sehr stark hervortretende Bedürfniss später höchst gebieterisch ward, so erkannte ich hierin einen Fingerzeig, und ich studirte nun die Wirkungen, welche aus der Erziehung dieses Zusatzes an kalkigen Stoffen entspringen würden. Auf diese Weise gelangte ich zu Resultaten, die mir sehr interessant scheinen.

Meine Versuche umfassen eine sehr beträchtliche Zeitdauer; manche haben gegen zehn Monate in Anspruch genommen, und diejenigen, mit denen ich eben jetzt beschäftigt bin, werden noch viel länger dauern. Gerade dieser Umstand ist es, welcher mich bis jetzt verhindert hat, eine zur vollständigen Begründung der von mir gezogenen Folgerungen genügende Anzahl von Versuchen anzustellen.

Meine Tauben wurden nur mit Getraide (Waizen), und zwar mit solchem gefüttert, welcher sorgfältig gelesen worden war, um sowohl die Steinchen als alle fremden Sämereien zu beseitigen. Ich stopfte sie täglich mit einem bestimmten Gewicht von solchem Waizen, und liess ihnen so viel Wasser zukommen, als sie saufen wollten.

Diese Fütterung vertrugen die Tauben anfangs, wie es schien, sehr gut, und sie pickten nur häufiger an ihrem Käfige, als es sonst zu geschehen pflegt. Sie wurden meist fett und schwerer; allein nachdem diese Diät einen, zwei oder drei

Monate lang beibehalten worden, fingen sie an, weit mehr zu saufen, so dass sie zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, ja acht Mal so viel Wasser zu sich nahmen, als zuerst. Die früher festen Excremente wurden nun mehr und mehr weich und flüssig; es trat ein anfangs mässiger, dann ein ausserordentlich starker Durchfall ein; das Körpergewicht verminderte sich allmählig, und endlich starben die Tauben im achten bis zehnten Monate, von dem Anfange des Versuches an gerechnet. Diese Diarrhöe, welche von der Unzulänglichkeit der im Futter enthaltenen Kalktheile herrührt, ist beim Menschen, zumal während des Geschäftes der Knochenbildung, gar nichts Seltenes, obwohl man deren Ursache bisher verkannt hat. Sie lässt sich durch Anwendung von Kalkpräparaten verhindern oder heilen.

Das merkwürdigste Resultat dieser Versuche ist jedoch die durch dieselben bewirkte Veränderung des Knochensystems. In der That wurden in Folge der längeren Entziehung der Kalkstoffe (d. h. desjenigen Theiles desselben, welchen die Tauben instinktmässig neben ihrem gewöhnlichen Futter zu sich nehmen) die Knochen zuletzt so dünn, dass sie noch bei Lebzeiten äusserst leicht brachen. So fand ich bei einer meiner Tauben sowohl den linken Schenkelknochen, als beide Tibiae gebrochen. Vielleicht war das Thier mit seinen Beinen zwischen die Stäbe des Käfigs gerathen; allein da letztere wenigstens 2 Centimeter ($^3/_4$ Zoll) von einander abstanden, so hätte es dieselben leicht wieder zurückziehen können. Wie dem auch sey, das Thier hörte von nun an fast durchaus auf, zu saufen und zu verdauen, und der Tod trat einige Tage später in Folge des dreifachen Knochenbruches ein.

Nach dem Tode fand ich dieselbe Knochenbrüchigkeit, und als ich z. B. bei einer andern Taube, bei welcher der Schenkel in der Beugung erkaltet war, denselben vorsichtig strecken wollte, zerbrach das Femur gleichfalls.

Bei demselben Exemplare zeigte sich das Sternum in einer sonderbaren Weise verändert. Bevor ich die Zergliederung begann, fand ich die Crista dieses Knochens beweglich, fast als ob dieselbe knorpelartig geworden sey.

Als ich in den Körper einschnitt und dieselbe näher untersuchte, fand ich, dass die Knochensubstanz an vielen Stellen verschwunden und nur noch durch das Periosteum repräsentirt war. Nach der Maceration zeigte sich der Knochen sehr verdünnt und mit einer Menge von kleinen Löchern durchbohrt; er war sehr brüchig, so dass er sich in eine gewisse Menge von dünnen und unregelmässigen Fragmenten theilte und schon zerbrach, als man ihn mit einer Federfahne zu reinigen versuchte. Uebrigens steht dieses Stück der Akademie, wenn dieselbe wünscht, dass ich ihr dasselbe vorlege, stets zu Diensten.

Ich habe Thiere mit kohlensaurem Kalke und basisch phosphorsaurem Kalke behandelt, theile aber noch nichts Näheres über diese Versuche mit, weil dieselben einestheils noch nicht zahlreich genug sind, und weil sie sich auch noch nicht über alle von mir zu berücksichtigenden Punkte erstrecken. Ich will nur angeben, dass sich bis jetzt aus meinen Arbeiten Folgendes ergibt:

1) Dass die in dem Knochengewebe abgelagerten Kalksalze grösstentheils resorbirt werden können;
2) dass die Resorption stattfand, wenn das Thier in den ihm dargebotenen Futterstoffen keine hinreichende Menge von kalkigen Theilen findet;
3) dass, so weit meine Frfahrungen reichen, diese Resorption stets langsam und stufenweise stattfindet;
4) dass dadurch das Knochensytem allmählich dünner wird, und die Thiere zulezt von derjenigen Krankheit befallen werden, welche man Knochenbrüchigkeit nennt;
5) dass endlich dieselben Thiere in einem, in jeder Beziehung vollständigen Zustand der Ernährung erhalten werden, wenn man ihnen, ausser dem Waizen ein wenig kohlensauren Kalk zukommen lässt.

Schliesslich will ich bemerken, dass sich nach diesen Versuchen mehrere der sehr interessanten Thatsachen erklären lassen, welche sich bei den von der sogenannten Gallerte-Commission angestellten Untersuchungen herausgestellt haben, indem sie beweisen, woran es liegen kann, dass viele Nahrungsstoffe, welche das Leben eine gewisse Zeit lang aufrecht zu

erhalten fähig sind, doch keine absolute Ernährungsfähigkeiten besitzen. Denn wenn von zwei mit derselben Menge Waizen gefütterten Thieren derselben Specis das eine, wenn man ihm nur dieses Nahrungsmittel zukommen lässt, nach mehreren Monaten herabkommt, während das andere sich des vollkommensten Gedeihens erfreut; wenn man zu diesem Nahrungsmittel nur ein wenig Kreide hinzufügt, so liegt der Grund darin, dass im letzten Falle das Knochensystem ernährt wird, während es im ersten an Substanz verliert.

Bevor ich schliesse, will ich der Akademie noch mittheilen, dass es mir gelungen ist, den Knochen mittelst der galvanischen Säule einen Theil ihres kalkigen Stoffes zu entziehen, und dass ich sie wahrscheinlich desselben auf die Weise gänzlich hätte berauben können, wenn ich den Versuch noch weiter fortgeführt hätte; dass ich endlich diess Verfahren bei der Behandlung der Necrose anzuwenden gedenke, um die Zerstörung der Knochensequester zu beschleunigen, deren langsame Beseitigung, vermöge der fortgesetzten Eiterung, die deren Anwesenheit unterhält, so oft den Tod veranlasst.«

Unabhängig von diesen Versuchen, d. h. früher ehe mir solche bekannt wurden, habe auch ich in ähnlichem Bezuge einige Versuche angestellt, welche ich ebenfalls erwähnen will. Ich habe nämlich erfahren wollen, ob den Knochen Knochenerde entzogen wird, wenn den Vögeln in der Zeit des Eierlegens keine Kalkerde gereicht wird, da es bekannt ist, dass, wie man bei den Haushühnern sehr leicht beobachten kann, dieselben stets an Kalkwänden picken, und so die Menge des Kalkes, die sich im gewöhnlichen Futter befindet, zu vermehren suchen.

Es wurden zwei gesunde Haushennen, die seit einigen Tagen angefangen hatten, Eier zu legen, welche beide von ein und derselben Brut und drei Jahre alt waren, eingesperrt und ihnen vollkommen gleiches Futter gereicht, welches aus Kartoffeln und ausgesuchten Gerstenkörnern bestand. Sie bekamen hiezu Brunnenwasser, aber in dem Behälter der einen Henne, die ich mit A bezeichnen will, wurde ein Schälchen mit gröb-

lich zerstossenem Mörtel gestellt, was bei B, der zweiten Henne, unterlassen wurde.

Nach 8 Tagen schon hatten die Eier, welche B legte, eine höchst dünne und zerbrechliche Schale, und nach Verlauf einiger weiteren Tage bestand die letztere nur aus einer dünnen weichen Haut, nach Art der Schlangeneier, in übrigens normaler Grösse. Nach 3 Wochen vom Tage der Einsperrung an hörte das Thier zu legen auf.

A verhielt sich eingesperrt wie im freien Zustande, auch dauerte das Geschäft des Eierlegens bis in die sechste Woche regelmässig fort, so dass fast jedesmal den zweiten Tag ein Ei erhalten wurde. Es wurden jetzt beide Thiere getödtet, was eigentlich bei B schon hätte geschehen sollen, als das Eierlegen aufhörte.

Durch die Analyse wurde erhalten:

A.

	FEMUR.	TIBIA.	HUMERUS.
Phosphorsaure Kalkerde . .	66.79	63.44	68.57
Kohlensaure Kalkerde . .	10.26	10.46	8.03
Phosphorsaure Talkerde . .	2.20	2.30	2.30
Salze (in Wasser löslich) .	0.40	0.70	0.70
Knorpelsubstanz	19.55	22.30	19.80
Fett	0.80	0.80	0.60
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	20.35	23.10	20.40
Anorganische Substanz . .	79.65	76.90	79.60
	100.00	100.00	100.00

B.

	FEMUR.	TIBIA.	HUMERUS.
Phosphorsaure Kalkerde . .	57.17	56.52	56.66
Kohlensaure Kalkerde . .	8.27	9.30	10.51
Phosphorsaure Talkerde . .	1.81	1.72	1.90
Salze	0.60	0.60	0.80
Knorpelsubstanz	31.25	30.93	29.40
Fett	0.90	0.93	0.73
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	32.15	31.86	30.13
Anorganische Substanz . .	67.85	68.14	69.87
	100.00	100.00	100.00

Die Markkanälchen waren bei B etwas erweitert, jedoch unbedeutend. Aus den Analysen aber geht hervor, dass den Knochen wirklich anorganische Substanz entzogen wurde, oder vielleicht dass jene, welche entfernt wurde, nicht wieder erneut werden konnte.

Wäre das Thier, nachdem es aufgehört hatte zu legen, sogleich getödtet worden, so hätte sich wahrscheinlich ein noch geringeres Verhältniss anorganischer Substanz gefunden, da sich selbe später wohl theilweise wieder ersetzt hatte.

Andererseits zeigt die Analyse von A, dass, haben die Vögel Gelegenheit, Kalkerde zu geniessen, während der Zeit des Eierlegens die Knochen keine Kalkerde verlieren. Denn die Menge der in denselben gefundenen Kalkerde war sehr bedeutend.

Eine besondere Knochenerde - Vermehrung, bedingt durch den ungehinderten Genuss von Kalkerde, scheint aber nicht stattgefunden zu haben, denn ich habe bei mehreren Hühnerarten, die ich bloss auf den Gehalt an organischen und anorganischen Substanz untersuchte, ein gleich starkes Verhältniss gefunden.

Noch habe ich einige Versuche angestellt, um vielleicht einige Aufschlüsse zu erhalten über den Einfluss, welchen die gehinderte Blutzufuhr auf die Knochen ausübt, und über jenen des Nervensystems.

Es wurde einem vollkommen gesunden Kaninchen die Arteria cruralis unterbunden. Nach 4 Wochen wurde das Thier getödtet. Der Collateral-Kreislauf hatte sich vollkommen hergestellt, und es liess sich keine organische Veränderung der Weichtheile wahrnehmen; auch war das Thier im vollkommenen Gebrauche dieser Extremität. Man hätte wohl die Arteria iliaca unterbinden können, aber es geschah aus dem Grunde nicht, weil man ohnediess im folgenden Versuche den Blutzufluss gänzlich hindern und zugleich den Nerveneinfluss aufheben wollte.

Das Femur des gesunden Fusses wurde herausgenommen, und mit dem des andern verglichen. Es waren beide, sowohl an Masse der Substanz, als auch im äusseren Ansehen, mit einander gleich. Das Knochenmark zeigte eben so wenig eine

Verschiedenheit, und auch unter dem Mikroskope konnte keine Veränderung oder Abnormität wahrgenommen werden.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	FEMUR *des Fusses, mit welchem der Versuch angestellt wurde.*	FEMUR *des andern Fusses.*
Phosphorsaure Kalkerde .	58.27	58.09
Kohlensaure Kalkerde .	14.86	15.04
Phosphorsaure Talkerde .	1.08	1.09
Salze (in Wasser löslich)	0.79	0.78
Knorpelsubstanz . . .	23.79	23.80
Fett	1.21	1.20
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	25.00	25.00
Anorganische Substanz .	75.00	75.00
	100.00	100.00

Die ganz genaue Uebereinstimmung beider Versuche, in Betreff des Gehaltes an organischer und anorganischer Substanz, mag wohl eine zufällige seyn, aber es wird jedenfalls durch die ebenfalls gut stimmenden Mengen der einzelnen Bestandtheile erwiesen, dass durch das Unterbinden der Arterie die Ernährung des Knochens in keinerlei Weise gehindert wurde.

Einem zweiten Kaninchen wurden die Arteriae cruralis und abluratoria sammt den entsprechenden Venen und Nerven des linken Hinterfusses unterbunden. Das Thier zeigte nach der Operation keine besonderen pathologischen Symptome, ausser Traurigkeit und verminderte Esslust, welche auch verblieben, bis dasselbe 4 Wochen nach der Operation getödtet wurde.

Es zeigte sich der Fuss jetzt ganz atrophisch, die Muskeln waren stark geschwunden, und das Thier konnte den Fuss nur mühsam, und wie leicht wahrgenommen werden konnte, nur mit Schmerzen nachschleifen.

Von den Unterbindungsstellen aus bis in die Bauchhöhle unter das Peritonaeum erstreckte sich eine Eitercyste von der Grösse einer Kinderfaust, deren Inhalt sich unter dem Mikroskop als reiner Eiter zu erkennen gab. Die Knochen des atrophischen

Fusses waren sichtlich nicht verändert, und hatten sowohl in Querschnitten, als auch in Längsschnitten, wo die Gelenkköpfe beobachtet werden konnten, gegen jene des gesunden Fusses, nicht an Volumen verloren. Aber das Mark desselben war zu einer dünnen röthlichen serösen Flüssigkeit geworden.

Die Analyse der beiden Femura ergab:

	FEMUR *des atrophischen Fusess.*	FEMUR *des gesunden Fusses.*
Phosphorsaure Kalkerde .	59.21	59.22
Kohlensaure Kalkerde . .	12.99	13.89
Phosphorsaure Talkerde .	1.30	1.43
Salze	0.72	0.72
Knorpelsubstanz	24.37	23.22
Fett	1.41	1.52
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	24.74	25.78
Anorganische Substanz .	75.26	74.22
	100.00	100.00

Ich glaube, dass hier zugleich mit der ganzen Extremität auch der Knochen abgestorben ist; diess scheint wenigstens die Veränderung des Knochenmarkes anzuzeigen. Die Abnahme von anorganischer Substanz im Knochen des kranken Fusses will ich gerade nicht auf Kosten des anfänglich gehinderten und dann gänzlich aufgehobenen Stoffwechsels setzen.

Der Versuch hätte belehrender ausfallen können, wenn er mit einem jungen Thiere angestellt worden wäre, und man solches zugleich mit Krapp gefüttert hätte. —

Dass das Knochenmark zur Ernährung der Knochen beiträgt, eben so wie das Periosteum, ist keinem Zweifel unterworfen. Wie sich aber beide in die Ernährung des Knochens theilen, ist noch nicht klar herausgestellt, obgleich vielleicht gerade der Knochen am geeignetsten ist, Fragen über den Stoffwechsel zu entscheiden.

Eben so wenig bezweifle ich, dass die Markkanälchen die Wege sind, auf welchen der vom Marke und vom Periosteum eingeleitete Stoffwechsel vollführt wird.

Unentschieden glaube ich aber, ist bis jetzt die Frage, ob eine chemische Verbindung von Knochenerde und Knorpelsubstanz im Knochen existirt. Ich möchte eine solche nicht annehmen. *Frerichs**) hat hierüber Versuche angestellt, indem er eine künstliche Verbindung von Knochenerde und Knorpelsubstanz zu Wege zu bringen suchte.

Zu diesem Ende wurde einer verdünnten Lösung von gewöhnlichem Leime, eine Lösung von basisch phosphorsaurem Kalke in Salzsäure zugesetzt, die Säure mit Ammoniak gesättigt, der Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verbrannt.

Er erhielt:

basisch phosphorsauren Kalk	81.4
Leim	18.6

Bei ferneren Versuchen, wo er Leim aus Knochenknorpel, und eine überschüssige Lösung von Knochenerde in Salzsäure anwendete, erhielt er 28.2—27.4—24.4 Leim.

Frerich's glaubt deshalb, dass die strukturlose Masse der Knochen aus einer chemischen Verbindung der Knochenerde mit der leimbildenden Materie bestehe.

Nach *Mulder* müsste eine Verbindung von 1 Atom Knochenerde mit 1 Atom Leim 26.2 p. Ct. Leim enthalten. Ich habe auf verschiedene Weise diese Verbindung herzustellen versucht, aber ich habe diese Zahl für die Menge des Leimes nicht ganz erreicht.

Nach Angabe von *Frerich's*, nämlich bei Anwendung mit aus Knochenknorpel bereiteten Leim, habe als Mittel von 10 Versuchen, in ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen, das Mittel von 23.25 p. Ct. Leim erhalten. Aber ich habe, nachdem die Verbindung gut mit heissem Wasser gewaschen war, bei + 120 R. im Oehlbade getrocknet, eben so wie ich die Knochen behandelte.

Ich löste hierauf Kalkerde in Salzsäure, so dass die Säure vollkommen gesättigt war, brachte zu der filtrirten Lösung eine

---

*) Annalen der Chemie und Pharmacie v. F. Wöhler und J. Liebig. B. 43 p. 251—1842.

aus Knochenknorpel bereitete Leimlösung, und setzte, nachdem ich bis zum Knochen erhitzt hatte, phosphorsaures Natron zu, jedoch nicht im Ueberschuss, sondern so, dass aus der abfiltrirten Flüssigkeit, durch einen weiteren Zusatz von phosphorsaurem Natron noch Füllung erfolgte. Ich erhielt hier eine etwas höhere Zahl, 24.7, als Mittel von 7 Versuchen, und die einzelnen Zahlen stimmten auch wieder gut zusammen.

Verfuhr ich auf ähnliche Weise, nur dass überschüssiges phosphorsaures Natron zugesetzt wurde, erhielt ich eine viel geringere Menge Leim und keine übereinstimmenden Resultate. 17.45, 2146, 1819, 17.47, 18.93.

Ich habe hierauf die Rückstände, die vollkommen weiss gebrannt waren, analysirt und gefunden, dass die Zusammensetzung des phosphorsauren Kalkes, der bei diesen Methoden erhalten wurde, gut mit der Formel $\dot{Ca}^8\ \ddot{P}^3$ übereinstimmt. Die Atomzahl des Leimes hat *Mulder* zu 1972.54 gefunden, wobei er in der Verbindung des Leimes mit dem phosphorsauren Kalke, 26.2 p. Ct. Leim angenommen hat.

Nach dem oben von mir gefundenen Mittel von 23.25 Leim würde die Atomzahl des Leimes sich auf 1674.11 berechnen.

Ich will aber keineswegs diese Zahl als die richtige angeben, denn einerseits hat wahrscheinlich *Mulder* eine grössere Reihe von Versuchen in diesem Betrachte angestellt als ich, andererseits aber sind von mir, wie ich angegeben habe, bei jeder Veränderung, die ich mit der Darstellungsweise der Verbindung von phosphorsauren Kalk und Leim vorgenommen habe, andere, wenn gleich unter sich erträglich stimmende, Zahlen für den procentischen Gehalt an Leim erhalten worden. Wollte man in den Knochen selbst eine chemische Verbindung von Knochenerde und Leim annehmen, so müsste jedenfalls der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen, der in den Markkanälchen so wie in den Knochenkörperchen gefunden wird, zur Hülfe genommen werden, um die Unterschiede zu erklären, welche in Betreff des verschiedenen Gehaltes an Knochenerde und Knorpelsubstanz in den verschiedenen Knochen gefunden wird.

Zähne.

Es bedarf wohl keiner Entschuldigung, dass hier der Zahnknochen eigends abgehandelt wird. Sowohl die älteren Schriftsteller als auch neuere haben dasselbe gethan, und schon die eigenthümliche Struktur der Zähne macht solches nöthig, wenn gleichwohl sich viele Analogien mit den Knochen des übrigen Körpers ergeben, und auch die chemische Beschaffenheit im Wesentlichen dieselbe ist.

Ich werde mit den menschlichen Zähnen beginnen, obgleich fast Alles, was ich davon zu sagen habe, wohl schon bekannt ist. Indessen gewinne ich auf solche Weise einen Anhaltspunkt für die Vergleichungen mit einigen Thierzähnen, welche ich untersucht habe.

Der eigentliche, schon durch seine mikroskopische Struktur charakterisirte Zahnknochen, ist durch zwei Substanzen umschlossen. Sein oberer, frei über dem Kieferrande stehender Theil, ist nämlich mit dem sogenannten Schmelze überzogen, und dieser Theil wird die Krone genannt, sein unterer Theil, die Wurzel, welche in der Zahnhöhle liegt, ist mit einer Substanz begleitet, welche man Cement, Zahnkitt oder Rindensubstanz nennt.

Die Stelle, wo der Zahn sich über die Kieferhöhle erhebt, wird der Hals des Zahnes genannt, und hier beginnt der Schmelz, während die Rindensubstanz daselbst aufhört, oder doch nur dünn auslaufend, ersteren eine kurze Strecke überzieht. —

Zahnknochen.

Wie die übrigen Knochen, besteht auch der Zahnknochen aus Knorpel und Knochenerde. Da weiter unten ausführlicher

über die chemischen Bestandtheile der Zähne gesprochen werden wird, führe ich hier blos an, dass der eigentliche Zahnknochen weniger organische Substanz als die übrigen Knochen enthält, wenigstens nach den Resultaten, die ich erhalten habe; es finden sich aber auch hier individuelle Verschiedenheiten.

Durch die ganze Länge des Zahnes, oben im Zahnknochen sich endigend, ohne bis zum Schmelz zu reichen, unten, an der Spitze der Wurzel, den Zahnknochen und die umkleidende Rindensubstanz durchbrechend, lauft eine Höhle, welche eine gefäss- und nervenreiche Substanz einschliesst, welche der Zahnkeim genannt wird. Es verlauft dieselbe in das Periosteum der Zahnhöhle. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hierdurch der Stoffwechsel des Zahnes statt findet, indem sonst keinerlei Gefässe, welche Zufuhr und Umsetzung bewirken könnten, mit dem Zahne in Verbindung stehen, wenn man nicht eine alleinige Ernährung des Zahnes durch das Periosteum der Zahnhöhle mittelst der Rindensubstanz annehmen will. Aber die mikroskopische Struktur des Zahnes selbst macht das erstere wahrscheinlicher.

Quer durch den ganzen Zahnknochen gehen nämlich von der Zahnhöhle aus bis an den Schmelz, und eben so im untern Theil des Zahnes bis an die Rindensubstanz, feine Kanäle, welche höchst wahrscheinlich die Stelle der Markkanälchen in den Knochen, wenigstens in einem Theile ihrer Verrichtungen, vertreten. Diese Kanälchen haben einen sehr geringen Durchmesser, und laufen in der Nähe des Schmelzes in feine Spitzen aus, welche aber bis in denselben fortgesetzt gesehen werden können. Der Querdurchmesser dieser Kanälchen ist bestimmt worden von *Henle*: 0.001‴, *Retzius*: 0.0023‴, *Linderer*: 0.0008—0.0015‴, *Krause*: 0.0007—0.0023‴, *Bruns*, in der Nähe der Zahnhöhle: 0.0013—0.0016‴.

Retzius hat gefunden, dass die Zahnhöhle von vielen feinen Oeffnungen durchbrochen ist, von welchen diese Kanäle auslaufen, und diese sind auch da stärker als sonst während ihres ganzen Verlaufes. Hat man indessen Querschnitte eines Zahnes vor sich, so trifft es sich öfter, dass die Kanälchen in der Nähe der Zahnhöhle aufhören. Bisweilen erscheinen sie

dann so, dass man sie in schiefer Richtung abgeschnitten zu sehen glaubt, bisweilen aber enden sie auch gerade zu mit etwas dunklerer Färbung. Ich habe diess in der Krone sowohl als in der Wurzel bemerkt, und der Grund dieser Erscheinung ist der, dass diese Kanälchen ihren Verlauf durch den Zahnknochen nicht in gerader Linie, sondern wellenförmig nehmen.

Diess ist auch der Grund, warum man, wenn Längsdurchschnitte geschliffen werden, öfters unter dem Mikroskope eine Ansicht erhält, die den früher gesehenen Querschnitten ganz ähnlich ist, weil die Biegungen, die die Kanälchen zeigen, in ihrem Verlaufe oft so stark sind, dass, denkt man sich den Querschnitt des Zahnes als eine horizontale Linie, die Abweichung derselben, diese Linien fast im rechten Winkel kreuzen.

Diese Windungen der Kanälchen sind die Ursache des seidenartigen Glanzes, den die Durchschnitte meistens zeigen. Nach *Henle* kommen drei, bisweilen auch vier solcher Biegungen im Verlaufe der Kanälchen von der Zahnhöhle an bis an das äussere Ende des Zahnknochens vor.

Die Kanälchen selbst sind auf ähnliche Art, wie die Markkanälchen der Knochen, mit einer körnigen Substanz ausgefüllt; aber, wie es scheint, nicht so reichlich, wie jene.

Henle hat gesehen, dass am Rande von Bruchstücken sich die Kanälchen bisweilen als frei hervorstehende Röhrenfragmente zeigen. Bei menschlichen Zähnen habe ich diess seltener gesehen, und das vielleicht aus dem Grunde, weil ich bloss ältere, schon ausgetrocknete Zähne zum Schleifen verwendete, wohl aber öfters bei Thierzähnen. Wird der Zahn mit verdünnter Säure behandelt, so werden diese hervorragenden Röhren-Bruchstücke, die vorher weiss und undurchsichtig waren, biegsam und durchsichtig, mit einem Worte dem Knochenknorpel ähnlich, und es ist sonach keinem Zweifel unterworfen, dass sie auf ähnliche Weise, wie die Markkanälchen der Knochen, aus einer Röhre bestehen, die eine organische Grundlage, verbunden mit anorganischer Substanz, hat.*) Gefärbte Flüssig-

*) Henle glaubt übrigens, dass der dunkle Ring, den man an den Querschnitten der Kanälchen sieht, nicht von der Röhrenwand her-

keiten werden von diesen Röhren aufgenommen, und diess zeigt, wie auch schon ihre Transparenz ergibt, dass sie von der körnigen Substanz nur unvollkommen erfüllt sind. Vielleicht erleichtert auch der geringe Fettgehalt des Zahnes das Eindringen von wässerigen Flüssigkeiten leichter.

Ich habe bei Längsdurchschnitten es nur selten dahin bringen können, den Querdurchmesser dieser Kanälchen als eine runde Oeffnung nach Art der Markkanälchen bei den Knochen zu erhalten, und das aus dem schon oben angeführten Grunde, weil nämlich der Verlauf derselben nicht in gerader Linie erfolgt. Als schief gestellte Röhrchen aber, mit ebenfalls etwas schiefem Querschnitt, deren weitere Fortsetzung durch das Schleifen abgebrochen war, habe ich sie öfters zu Stande gebracht. Während ihres ganzen Verlaufes scheinen mir, wenn es nicht eine durch das Schleifen hervorgebrachte Täuschung ist, sich die Kanälchen bald zu verengen, bald wieder zu erweitern, und bisweilen theilt sich ein weiteres Kanälchen in zwei engere, und vereinigt sich hierauf in einen Kanal, der die vorige Stärke wieder annimmt. Auch laufen feine Zweige von den Kanälen aus, welche sich seitlich ober und unter den Hauptkanälen hin erstrecken. Bisweilen enden diese Seitenzweige in die Hauptkanäle, aber andererseits enden sie auch wieder für sich in feine Spitzen; Tab. IV. Fig. 1 zeigt den Querdurchschnitt eines menschlichen Schneidezahnes und den Verlauf der Kanäle und Seitenzweige, wie ich ihn so eben geschildert habe, bei 200-facher Vergrösserung. An der Zahnhöhle liegen die Kanäle dichter beisammen, als weiterhin gegen die Aussenseite des Zahnknochens, und stossen dort an die Zahnhöhle selbst, wo sie in die von *Retzius* gefundenen Oeffnungen derselben münden. Gegen die Aussenseite verlaufen sie in dünne Spitzen, mittelst solcher in den Schmelz ein, an dessen Rande sie sich fein ver-

---

rührt, indem die vorstehenden Röhrenfragmente bloss den Durchmesser des Lumens der Kanälchen haben. Nichts desto weniger aber scheint doch immer eine eigene Wand für die Kanälchen zu existiren, da sie auch nach der Behandlung mit Säure noch sichtbar bleiben. Sey dieselbe auch höchst dünn.

ästeln. An der Rindensubstanz menschlicher Zähne habe ich theils diess wahrgenommen, theils, aber selten, dass sie mit sehr verengtem Durchmesser in solche sich forterstreckten.

Ich habe übrigens neben den so eben beschriebenen Kanälchen auch in dem Zahnknochen vieler menschlichen Zähne öfters noch andere Formen gesehen, welche ohne Zweifel Ablagerungen von Kalksalzen oder jener Substanz sind, welche die Kanälchen selbst theilweise ausfüllt. Sie ähneln gewissermassen den Knochenkörperchen, indem bei ihnen von einer grösseren dunkeln Stelle aus radienartige Verzweigungen ausgehen, welche sich theils mit anderen nahe gelegenen Flecken verästeln, theils auch spitz verlaufen, oder in die Kanälchen münden. Ich habe diess sowohl bei gesunden Zähnen, als auch bei cariösen, aber entfernt von der kranken Stelle gefunden. Sie haben indess keine regelmässige Form, wie die Knochenkörperchen, sondern tragen den so eben beschriebenen Charackter; auch sind sie bedeutend grösser, als jene. Sie liegen bisweilen reihenweise um die Zahnhöhle, etwa in der Mitte zwischen dieser und der Rindensubstanz, meistens aber mehr gegen letztere zu, und erstrecken sich, wie Längsdurchschnitte zeigen, auch bis in jenen Theil des Zahnes, der von Aussen durch den Schmelz begleitet ist. Tab. V. Fig. 12 zeigt diese Bildungen im Querdurchschnitt eines menschlichen Schneidezahnes, bei 180facher Vergrösserung. Auch kleinere, ihnen aber in der Form ähnliche Bildungen habe ich mehrfach im Zahnknochen zerstreut gefunden, so dass also nicht bei allen menschlichen Zähnen die Zahnsubstanz bloss von den Kanälchen durchzogen zu seyn scheint.

In der Zwischensubstanz des Zahnknochens hat *Henle* Fasern gefunden, welche gleiche Richtung mit den Kanälchen haben, so dass jedesmal zwischen zwei Fasern ein Kanälchen liegt. Diese Fasern nehmen gegen die Aussenseite des Zahnes an Stärke zu, und bestehen wieder aus einzelnen Bündeln mikroskopischer Fasern; eine Verästelung derselben hat *Henle* nicht beobachtet, und er glaubt daher, dass, weil die Fasernbündel gegen die Aussenfläche des Zahnes hin stärker werden, dort andere Fasern eingekeilt sind, welche nicht bis an die Zahnhöhle reichen. *Henle* hat, so viel ich weiss, jüngst diese Ent-

deckung gemacht, da früher die zwischen den Kanälchen liegende Substanz als homogen geschildert worden ist.

Wenn diese einzelnen kleineren Fasern, oder die, welche je zwischen zwei Kanälchen verlaufen, als zwei Fasern gedacht werden, so würde sich ein analoges Verhältniss herausstellen, wie jenes zwischen den Knorpel-Lamellen und den Markkanälchen des Knochens.

Rindensubstanz.

Die Rindensubstanz der Zähne, welche sich gegen das Ende der Zahnwurzel hin verdickt und selbe umschliesst, verdünnt sich gegen oben, und verläuft in höchst dünner Lage am Zahnhalse, oder hört dort auf, wo der Schmelz beginnt.

Fränkel hat selbe einmal eine kurze Strecke weit über den Schmelz der Krone laufen sehen, und *Nasmyth* beschrieb eine feine Schicht, die den Schmelz der menschlichen Zähne überziehen soll, die er persistente Zahnkapsel nennt, und welche, wie *Henle* glaubt, eine Fortsetzung der Rindensubstanz war. Hat ein Zahn mehrere Wurzeln, so sind alle mit Rindensubstanz umgeben, und eben so findet selbe sich an der Vertiefung, welche, entgegengesetzt der Kaufläche, zwischen den beiden Wurzeln entstehen muss. Ich habe die Dicke der Rindensubstanz sehr verschieden gefunden, und das zwar bisweilen sogar an einem und demselben Durchschnitte. An Stellen, wo die Zahnwurzeln verwachsen waren, hatten beide einzelne Wurzeln Rindensubstanz, und sie war an den verwachsenen Stellen am stärksten.

In den meisten Fällen habe ich in der Rindensubstanz weniger anorganische Substanz gefunden, als im Zahnknochen. Ganz eigenthümlich ist, dass die Rindensubstanz mancher Individuen Knochenkörperchen enthält, während bei anderen Individuen keine gefunden werden, und es sind die Knochenkörperchen nicht vorzugsweise etwa auf den stärkeren oder im entgegengesetzten Falle auf den schwächeren Theil der Rindensubstanz beschränkt, sondern sie werden bei einigen gänzlich vermisst, während sie bei anderen wieder vorkommen. In voll-

kommen gesunden Zähnen habe ich welche getroffen, und eben so in cariösen, während ich sie in beiden Fällen auch wieder vergebens suchte. Indessen sind bei dieser letzten Rindensubstanz doch wieder Bildungen vorhanden, welche die sonst scheinbar gleiche Masse derselben unterbrechen. Es sind Formen, welche den oben beschriebenen, bisweilen in der Zahnsubstanz vorkommenden, ähnlich sind, nur dass sie kleiner erscheinen, als dort. Unregelmässig geformte dunkle Flecke, bald grösser als die Knochenkörperchen, bald kleiner, sind es, welche hier die Stelle derselben zu vertreten scheinen.

Tab. IV Fig. 2 zeigt den Querschnitt eines menschlichen Schneidezahnes bei 200 facher Vergrösserung, a die Rindensubstanz, b ein Stück des Zahnknochens. Fig. 3 zeigt den Querschnitt eines andern Zahnes bei derselben Vergrösserung. Bei beiden Durchschnitten bestätigt sich das so eben Ausgesprochene. Fig. 2 zeigt mehr oder weniger grosse und eben so heller oder dunkler gefärbte Formen, welche grossentheils durch Risse oder Ausläufe mit einander verbunden sind. Bisweilen finden sich hellere Stellen von derselben Form, aus welchen wahrscheinlich die dunkle Ausfüllungsmasse entweder durch das Schleifen, oder was ich für wahrscheinlicher halte, schon früher durch einen Vorgang im Organismus selbst, entfernt worden ist. Bei Fig. 3 hingegen zeigen sich deutliche Knochenkörperchen, obgleich auch Bildungen der vorher bei Fig. 2 beschriebenen ähnlich, sich finden. Es scheinen diese letzteren die gleiche Funktion wie die Knochenkörperchen zu haben, es sey diese, welche sie wolle. An der Stelle, wo die Rindensubstanz an den Zahnknochen stösst, verlauft meist ein dunkler Rand, bisweilen auch zwei, und in demselben werden wieder häufige dunkle Flecke, die gegenseitig durch radienartige Ausläufe vielfach verbunden sind, gesehen. Es ist vielleicht möglich, dass der ganze dunkle Rand durch sehr starke Vergrösserungen in solche Verzweigungen aufgelöst wird. Zwischen den in diesem Rande befindlichen dunklen Punkten verlaufen die dünnen Enden der Zahnkanälchen, werden bisweilen von selben aufgenommen, ja gehen, jedoch nur sehr selten,

durch solche hindurch, und eine kurze Strecke in die Rindensubstanz hinein.

Die erwähnten dunklen Ränder sind indess bisweilen aber so zusammengezogen, dass sie blos einer undeutlich begränzten dunklen Linie gleichen, und ich habe in solchen Fällen, und wo die Gränze zwischen Zahnknochen und Rindensubstanz nur schwach durch diese Linien bezeichnet war, noch am öftesten gefunden, dass die Kanälchen des Zahnknochens in die Rindensubstanz fortsetzen.

J. Müller hat in der Rindensubstanz Knochenkörperchen gefunden; *Henle* sagt, dass sie dieselben kalkerfüllten Höhlen mit den sternförmigen Fortsätzen und Kanälchen wie die Knochensubstanz habe. *Nasmyth* aber hat beim Menschen keine Knochenkörperchen gefunden. —

Behandelt man einen Zahn bis zu einem gewissen Grad mit verdünnter Säure, so löst sich zuerst der Schmelz, und die Rindensubstanz kann dann bisweilen ganz, bisweilen aber auch in einzelnen länglichen Stücken von demselben abgezogen werden. Es ist deshalb möglich, dass selbe aus breiten Lamellen besteht, nach Art jener, welche die Aussenseite der Röhrenknochen bilden. Bei Querschnitten habe ich aber diese Lamellen nicht nachweisen können. *Fränkel* hat indess eine lamellöse Struktur derselben beobachtet, und *Retzius* hat die Knochenkörperchen derselben in concentrischen Ringen gruppirt gefunden, was auch auf eine lamellöse Form des Knorpels der Rindensubstanz deuten würde, indem die Knochenkörperchen zwischen die Lamellen gelagert seyn könnten, ebenfalls auf ähnliche Weise, wie bei den Röhrenknochen. In den meisten Fällen aber habe ich indessen die Knochenkörperchen der Rindensubstanz scheinbar unregelmässig vertheilt, oder in einzelne Parthien zusammengestellt gefunden. Da aber die Rindensubstanz in ein und demselben Querschnitte der Zahnwurzel sehr verschiedene Dicke zeigt, so ist es möglich, dass die muthmasslichen Lamellen vielfache Windungen bilden, wie es auch bei denen beobachtet wird, welche sich zwischen den Röhrensystemen der Markkanälchen finden, und hiernach wäre die

verworrene Lage der Knochenkörperchen, wenn man so wie dort, sich selbe zwischen den Lamellen eingepresst denkt, erklärt.

Zahnschmelz.

Der Schmelz oder die Glasur der Zähne wird gewöhnlich als aus Prismen zusammengesetzt geschildert, welche *Purkinje* vierseitig, *Retzius* sechsseitig beschrieben hat. Diese Prismen sind solid und erstrecken sich durch den ganzen Schmelz, indem sie in gewissen Vertiefungen und Spitzen des Zahnknochens festsitzen. *Fränkel* hat einige derselben ganz oder theilweise gestreift gefunden. Nach *Henle* werden diese Prismen deutlich, wenn man Längsschnitte eines Zahnes kurze Zeit hindurch mit Säure behandelt.

Ich muss offen gestehen, dass ich nie an geschliffenen Durchschnitten diese Prismen gesehen habe, wenn auch noch so fein geschliffen wurde. Es erschien mir dann immer der Schmelz, gegen den Zahnknochen betrachtet, gelblich gefärbt, und so ziemlich in derselben Richtung, wie die Kanälchen des Zahnknochens, verliefen Streifen, welche ich für jenen analog hielt, d. h. für Röhren, die mir aber dicht aneinander gedrängt erschienen.

Als ich aber hierauf nach der Angabe von *J. Müller**) Zähne des Kalbes untersuchte, fand ich, dass, was ich früher für Röhren gehalten hatte, wie es *Müller* angibt, Nadeln seyen, die mir etwas flach gedrückt erschienen. Eine vier- oder sechsseitige Form derselben habe ich aber nicht finden können. Ich habe hierauf in dem Schmelz der Zähne des Menschen sowohl, als wie der Fleisch- und Pflanzen fressenden Thiere diese Nadeln sehr deutlich gesehen, indem ich Stücke des Schmelzes zwischen zwei glatten Metallflächen zerdrückte. So z. B. beim Löwen, Pferde und beim Ochsen. Natürlich erhält man auf diese Weise aber bloss Bruchstücke, von denen ich einzelne deutlich zugespitzt gesehen habe. Diese Nadeln sind in anein-

*) Annalen der Physik und Chemie v. Poggendorff, Reihe II. B. 8. p. 337.

ander liegender Reihenfolge wohl das, was in Durchschnitten mir als röhrenförmige Bildung erschien, und ich glaube demnach, dass sie einen ununterbrochenen Verlauf durch den ganzen Schmelz haben. *J. Müller* glaubt, dass die weiche Substanz, in welcher bei dem Backenzahne des Kalbes die Nadeln liegen, das Bindemittel für diese selbst sey, und ich habe in der That bei alten Thieren stets ein den Nadeln adhärirendes Pulver gesehen, welches ich für eben dieses erhärtete Bindemittel halte. Behandelt man vorsichtig mit verdünnter Säure, so wird dieses schnell gelöst, und ich habe hierbei keine Entwickelung von Kohlensäure wahrnehmen können. Die Nadeln bleiben dann zurück, lösen sich erst später, oder wenn durch vorsichtiges Neigen des Objectenträgers die Säure entfernt, und durch Wasser ersetzt wird, gar nicht, und man glaubt dann Cristalle unter dem Mikroskope zu haben, welche aus irgend einer Flüssigkeit angeschossen sind. Es mag das Bindemittel oder dieses Pulver aus derselben Substanz, wie die Nadeln selbst, bestehen, denn dass es sich früher löst, als die Nadeln, ist keine Folge vom Gegentheil, sondern kann durch die Pulverform selbst bedingt seyn. Dass diese Nadeln solid sind, kann auf diese Weise, wenn sie sich nämlich in einer Flüssigkeit befinden, deutlich erkannt werden. Eben so glaube ich hier am sichersten wahrgenommen zu haben, dass sie flach sind, indem sie in der Flüssigkeit nicht rollen, sondern stets eine und dieselbe Oberfläche zeigen, auf ähnliche Art wie die Blutkügelchen.

Die Aussenseite des Schmelzes zeigt Zeichnungen und Streifen, welche vielleicht bedingt sind durch den Verlauf der Nadeln selbst, denn ich habe selbe keineswegs Alle parallel verlaufen sehen, sondern es war diess bloss gruppenweise der Fall, wenn ich nämlich annehmen darf, dass die Streifen, die ich im Schmelz der Zähne an Durchschnitten gesehen habe, identisch mit den Prismen oder den Nadeln sind.

Streifen, von denen *Retzius* 24 im Durchmesser einer Linie zählte, verlaufen wellenförmig über den vorderen Theil des Zahnes und rings um die Krone, und *Retzius* glaubt, dass sie von den Schmelzfasern oder Nadeln herkommen, welche in einzelnen Gürteln abgelagert seyn sollen, die schief von der Krone gegen

verworrene Lage der Knochenkörperche
dort, sich selbe zwischen den Lamellen ein

Zahnschmel

Der Schmelz oder die Glasur der Z
als aus Prismen zusammengesetzt geschil
vierseitig, *Retzius* sechsseitig beschriebe
sind solid und erstrecken sich durch den
sie in gewissen Vertiefungen und Spitz
festsitzen. *Fränkel* hat einige derselben
gestreift gefunden. Nach *Henle* werden
wenn man Längsschnitte eines Zahnes kur
Säure behandelt.

Ich muss offen gestehen, dass ich
Durchschnitten diese Prismen gesehen hab
so fein geschliffen wurde. Es erschien
Schmelz, gegen den Zahnknochen betracht
und so ziemlich in derselben Richtung, w
Zahnknochens, verliefen Streifen, welche
hielt, d. h. für Röhren, die mir aber dicht
erschienen.

Als ich aber hierauf nach der Ang
Zähne des Kalbes untersuchte, fand ich,
für Röhren gehalten hatte, wie es *Müller*
die mir etwas flach gedrückt erschienen. Ei
seitige Form derselben habe ich aber nicht
habe hierauf in dem Schmelz der Zähne de
als wie der Fleisch- und Pflanzen fressende
deln sehr deutlich gesehen, indem ich St
zwischen zwei glatten Metallflächen zerdrück
Löwen, Pferde und beim Ochsen. Natür
diese Weise aber bloss Bruchstücke, ve
deutlich zugespitzt gesehen habe. Die

*) Annalen der Physik und Ch
p. 337.

ander liegender Reihenfolge wohl das, was in Durchschnitten mir als röhrenförmige Bildung erschien, und ich glaube demnach, dass sie einen ununterbrochenen Verlauf durch den ganzen Schmelz haben. *J. Müller* glaubt, dass die weiche Substanz, in welcher bei dem Backenzahne des Kalbes die Nadeln liegen, das Bindemittel für diese selbst sey, und ich habe in der That bei alten Thieren stets ein den Nadeln adhärirendes Pulver gesehen, welches ich für eben dieses erhärtete Bindemittel halte. Behandelt man vorsichtig mit verdünnter Säure, so wird dieses schnell gelöst, und ich habe hierbei keine Entwickelung von Kohlensäure wahrnehmen können. Die Nadeln bleiben dann zurück, lösen sich erst später, oder wenn durch vorsichtiges Neigen des Objectenträgers die Säure entfernt, und durch Wasser ersetzt wird, gar nicht, und man glaubt dann Cristalle unter dem Mikroskope zu haben, welche aus irgend einer Flüssigkeit angeschossen sind. Es mag das Bindemittel oder dieses Pulver aus derselben Substanz, wie die Nadeln selbst, bestehen, denn dass es sich früher löst, als die Nadeln, ist keine Folge vom Gegentheil, sondern kann durch die Pulverform selbst bedingt seyn. Dass diese Nadeln solid sind, kann auf diese Weise, wenn sie sich nämlich in einer Flüssigkeit befinden, deutlich erkannt werden. Eben so glaube ich hier am sichersten wahrgenommen zu haben, dass sie flach sind, indem sie in der Flüssigkeit nicht rollen, sondern stets eine und dieselbe Oberfläche zeigen, auf ähnliche Art wie die Blutkügelchen.

Die Aussenseite des Schmelzes zeigt Zeichnungen und Streifen, welche vielleicht bedingt sind durch den Verlauf der Nadeln selbst, denn ich habe selbe keineswegs Alle parallel verlaufen sehen, sondern es war diess bloss gruppenweise der Fall, wenn ich nämlich [illegible] dass die Streifen, die ich im Schmelz d[illegible]hnitten gesehen habe, identisch mit d[illegible] sind.

Str[illegible]rchmesser einer Linie zählte, [illegible]vorderen Theil des Zahglaubt, dass sie von [illegible]

die Spitze aufsteigen, und von welchen ein Theil den folgenden dachziegelförmig deckt.

An dem äusseren Theile des Schmelzes habe ich öfters, bei auffallendem Lichte, umgränzte Stellen gesehen, welche 4—8 Ecken hatten, und welche auch an ziemlich dicken Stellen des Schmelzes bisweilen schwach durchscheinend erschienen, wenn bei durchfallendem Lichte beobachtet wurde. Diess war besonders bei dem Schmelze der Zähne einiger grösseren Fleischfresser der Fall, bei welchen es möglich war, grössere Parthien des Schmelzes abzusprengen. Es ist vielleicht dieses Durchscheinen durch Windungen bedingt, welche einzelne Bündel der Schmelznadeln in ihrem ganzen Verlaufe erleiden, oder durch eine hierdurch hervorgebrachte, veränderte Strahlenbrechung.

Ich glaube, dass auch ein Theil der anderen Streifungen, welche man an den Zähnen schon mit einer schwachen Lupe wahrnimmt, grossentheils von solcher verschiedener Richtung der Schmelznadeln herrühren mögen.

Ich muss hier noch einer Erscheinung erwähnen, welche ich keineswegs deshalb anführe, um solche als eine neue interessante Entdeckung zu geben, sondern lediglich aus dem Grunde, weil sie vielleicht Jemanden, der sich mit der mikrochemischen Untersuchung der Zähne beschäftigt, anfänglich eben so eine Zeit hindurch irre führen kann, als es bei mir der Fall war. Behandelt man nämlich Durchschnitte des Zahnknochens mit verdünnter Salzsäure, und beobachtet nach einiger Zeit, etwa nach einigen Viertelstunden, das Präparat wieder, so nimmt man eine ziemliche Anzahl von Bildungen wahr, welche an die Blutkörperchen der Vögel erinnern, oder die eine gurkenkernähnliche Gestalt haben.

Ich gestehe ganz offen, dass ich anfänglich diese Formen, die bei den ersten Versuchen stets in gleicher Grösse auftraten und vollkommen transparent waren, für Knorpel-Lamellen gehalten habe, welche bei Zerstörung des Knochens in dieser ihrer ursprünglichen Form zurückgeblieben seyen. Ich habe bei wiederholten Versuchen aber gefunden, dass solche sowohl theils in verschiedener Grösse vorkommen, als auch in Essigsäure leicht

löslich waren, und dass endlich einige derselben, wenn gleich wenige, seitliche Kanten zeigten. Es waren sonach Kristalle.

Ich habe vielleicht im Vorhergehenden, so wie im Nachfolgenden, dem Physiologen manches, jedoch gewiss sehr unfreiwillige Aergerniss gegeben, und andererseits manchem »Beleuchter« ein unschuldiges Vergnügen bereitet, und wünschte daher, es nicht auch mit dem Kristallographen zu verderben. Nichts desto weniger muss ich aussprechen, dass ich diese Kristalle für schiefe rhombische Säulen halte. Ich habe diese Formen Tab. IV. Fig. 4 gezeichnet, wie man sie gewöhnlich sieht, und bei a zwei Exemplare, welche kristallische Bildung zeigen.

Auch beim Behandeln mit Säure von Durchschnitten der eigentlichen Knochen finden sich diese Krystalle, jedoch spärlicher. Ich halte sie daher für phosphorsaure Talkerde, denn ich habe gefunden, dass dieses Salz in den Zähnen in grösserer Menge vorkommt, als in den übrigen Knochen, und ich habe sie stets am häufigsten beim Elfenbein gefunden. Dieses letztere hat aber bisweilen 12 pCt. phosphorsaure Talkerde. Verschiedene Versuche, diese Kristalle durch Auflösen der künstlich dargestellten phosphorsauren Talkerde in Salzsäure, so wie der anderen, im Zahnknochen vorkommenden anorganischen Bestandtheile hervorzubringen, schlugen indess fehl, wesshalb ich sie nicht weiter anführe.

Thierzähne.

Es herrscht in Bezug auf das gegenseitige Verhalten des Zahnknochens, der Rindensubstanz und des Schmelzes bei den verschiedenen Säugethieren ein ziemlicher Unterschied, indem bald eine, bald die andere dieser Substanzen mehr vorherrschend ist; jede einzelne derselben zeigt aber, wenn sie auftritt, bei den Säugethieren einen ähnlichen Charakter wie beim Menschen.

Die eigenthümliche Struktur der Backenzähne der Wiederkauer und Dickhäuter ist bekannt. Die Backenzähne der Nager haben eine ähnliche Form. Besonders bei den Dickhäutern, so beim Pferde und beim Flusspferde ist ein bedeutendes Vorwal-

ten der Rindensubstanz zu bemerken, wenn man sich dieses, ursprünglich wohl vom menschlichen Zahne hergeleiteten Ausdruckes, hier bedienen darf. Denn die Substanz, welche beim Menschenzahne blos die Aussenseite der Wurzel begleitet, und so den Namen Rindensubstanz wohl verdient, ist hier durch die ganze Masse des Zahnes verbreitet, den Schmelz und den Zahnknochen umschliessend, und wieder von beiden, wenn nicht ganz, doch öfters zum grossen Theile, umschlossen. Beim Pferde begleitet die Rindensubstanz den Zahn theilweise bis an die Kaufläche, ja sie ist dort in einzelnen Lagen stärker als an der Wurzel, während ich beim Ochsen die Aussenseite der Krone ganz mit Schmelz überzogen gefunden habe.

Es ist diess derselbe Fall beim Hirsch, Reh und der Ziege. Die Aussenseite der Krone ist mit Schmelz überzogen, auf der Kaufläche aber liegt der Zahnknochen frei und ist schon durch seine gelbliche Färbung leicht erkenntlich.

Bei manchen Individuen dieser Familie scheint aber auch bisweilen auf der Oberfläche des Schmelzes nochmals eine Schicht Rindensubstanz zu liegen. Ich besitze wenigstens die Backenzähne eines sehr alten Hirsches, bei welchen an den Zahnwurzeln eine äusserst dünne Schicht von Rindensubstanz beginnt, und sich über die ganze Krone bis zur Kaufläche fortsetzt, wo sie sich an manchen Stellen stark verdickt, von aussen in die Falten des Schmelzes eindringt und diese ausfüllt. Diese Schicht löst sich fast überall leicht ab, ausgenommen, wo sie dicker und in die Schmelzfalten eingezwängt erscheint. Sie ist vollkommen organisirt und zeigt unter dem Mikroskope ganz die Struktur der Rindensubstanz überhaupt. Ich weiss nicht, ob diess häufiger vorkommt, ob es eine Abnormität ist, oder ob diess Vorkommen von Rindensubstanz durch das jedenfalls sehr hohe Alter des Thieres bedingt ist.

Tab. IV. Fig. 6 zeigt ein Stück des Querdurchschnittes eines Backenzahnes vom Pferde in 20facher Vergrösserung, a Zahnknochen, b Rindensubstanz, c Schmelz. Figur 7 a den Zahnknochen, und b die Rindensubstanz bei 200facher Vergrösserung. Die Röhrenstruktur herrrcht bei diesen Zähnen sowohl, als bei allen Zähnen der Säugethiere, im Zahnknochen immer vor. Beim

Pferde, so wie bei den übrigen Dickhäutern und Wiederkauern, welche ich zu beobachten Gelegenheit hatte, habe ich meist die Substanz des Zahnknochens, dem Schmelze zunächst, ebenfalls in einer Dicke, die jener des Schmelzes gleich kam, der sie etwas übertraf, begränzt und den Schmelz ringförmig umschliessend getroffen. Fig. 6 aa. Man könnte sagen, dass die Backenzähne eines Theiles dieser Thiere aus mehreren in einander eingeschlossenen Zähnen beständen, so z. B. beim Hirsch und Reh, während beim Pferde der Backenzahn als ein Zahn gedacht werden kann, der seitlich sehr verlängert war, und hierauf zusammengefaltet oder gedrückt wurde.

Es ist mir sehr wohl bekannt, dass die Zähne beim jungen Thiere nicht auf solche Art gebildet werden, sondern ich führe nur an, wie sich der Durchschnitt eines ausgewachsenen Zahnes dem Auge darstellt.

In beiden Fällen aber, sowohl bei den bezeichneten Wiederkauern, als beim Pferde, entstehen sowohl durch das scheinbare Ineinander-Geschobenseyn der Zähne, als auch durch die Zusammenfaltung, Kreise in der ganzen Masse des Zahnes, die beim Hirsch ganz, beim Pferde theilweise mit Schmelz umkleidet sind. Daher machen auch die Kanäle des Zahnknochens hier vielfache Windungen und scheinen bei kleineren Durchschnitten oft verworren zu liegen. Es treten ebenfalls hier beim Zahnknochen mehrfachere Verästelungen der Kanälchen ein, als beim Menschenzahne, im Uebrigen aber scheint die Masse des Inhaltes der Kanälchen gleich dem beim Menschen zu seyn, und überhaupt bei allen Säugethieren nahebei dieselbe. Was den Querdurchmesser der Kanälchen betrifft, so ist jener kleinerer Thiere ein geringerer, als der von grösseren Thieren, und es nähern sich hierin also dieselben wieder den Markkanälchen der Knochen. Aber sind die Unterschiede bei diesen schon verhältnissmässig gering, und fallen nur deutlich in die Augen, bei Thieren, die in der Grösse schon ziemlich differiren, so ist diess bei den Kanälchen der Zähne noch mehr der Fall, und ich habe nur bei Individuen von sehr verschiedener Grösse solche Unterschiede bemerken können.

Die Backenzähne der Nager, die ich untersucht habe, sind ebenfalls gefaltet, so beim Hasen. Aber die Kaufläche der ächten Muriden hat mehr Schmelz, als jene der Hasen. Die Aussenseite der Backenzähne der Hasen ist mit Rindensubstanz überzogen, die in die Falten des Zahnes eindringt. Indessen gehen auch Streifen der Rindensubstanz durch den Zahnknochen, wie Querdurchschnitte zeigen. Tab. IV. Fig. 5 zeigt den Querschnitt eines Backenzahnes von *Lepus timidus*, etwa $^2/_3$ ober der Stelle durchschnitten, wo er sich über den Kieferrand erhebt, bei 20facher Vergrösserung; a ist der Zahnknochen, b die Rindensubstanz, die an der Aussenseite des Zahnes denselben umkleidet, aber beim Schleifen theilweise abgesprungen ist; c der Schmelz, d die in schwachen Streifen im Innern des Zahnes sichtbare Rindensubstanz. Ich habe hier deutlich beobachtet, dass bei e die Rindensubstanz in den Schmelz übergeht. Die bei durchfallendem Lichte gelbliche Farbe des Schmelzes verläuft dort allmählig in die hellere oder ungefärbte der Rindensubstanz, und es zeigen sich kleine Punkte mit Ausläufen und Verzweigungen, die im weitern Verlaufe des den Zahnknochen umschliessenden Streifens bald zu grösseren Gefässen werden, und ganz die Struktur der Rindensubstanz darstellen. Doch ist diese Lage stets noch von jener durch eine dunkle Linie getrennt, welche in dickerer Schicht die Aussenfläche des Zahnes umzieht.

Die Rindensubstanz ist bei allen Zähnen, deren ich so eben erwähnte, sich so ziemlich gleich und kommt auch jener der menschlichen Zähne nahe. In der Rindensubstanz der Zahnwurzel des Vorderzahnes vom *Ovis ammon* habe ich vollkommen deutlich ausgesprochene Knochenkörperchen gefunden, und eben so deutlich Markkanälchen; zugleich war eine deutliche reihenweise Lagerung concentrisch um die Zahnwurzel zu bemerken. Tab. IV. Fig. 8 zeigt einen Theil dieser Rindensubstanz und die Gränze des Zahnknochens. Wie aber beim Zahnknochen die Röhrenstruktur die herrschende ist, so tritt durchgängig bei der Rindensubstanz eine Form auf, die an Knochenkörperchen erinnert. Sie wird bezeichnet durch dunkle Flecke, von denen Verzweigungen und Ausläufe ausgehen, die meist und vielseitig

mit einander verbunden sind. Oefters treten aber auch unverkennbar wirkliche Knochenkörperchen auf, nur ähneln selbe meistens mehr denen, welche in den platten Knochen gefunden werden, als denen in den cylindrischen Knochen, sie sind nämlich selten so in die Länge gezogen, wie diese letzteren, sondern nähern sich mehr der runden Form; auch gehen die Ausläufe von ihnen nicht, wie bei denen der cylindrischen Knochen, von den beiden Längsenden, sondern meist gleich von allen Seiten aus. Indess gibt es auch hier Ausnahmen, und die Richtung, nach welcher die Knochenkörperchen, oder die ihnen ähnlichen Bildungen, in der Rindensubstanz liegen, bestimmt meist auch die ihrer radienartigen Fortsätze. Liegen sie nämlich in einzelnen Gruppen beisammen, scheinbar nach keiner Seite hin irgend einer bestimmten Längsrichtung folgend, so gehen auch die Ausläufe nach allen Seiten hin von Körperchen aus, so wie z. B. Tab. IV. Fig. 7 b bei der Rindensubstanz des Pferdes. Bei Fig. 8 aber, der Rindensubstanz der Zahnwurzel von *Ovis ammon*, folgen die Körperchen einer Längsrichtung, die parallel mit der Gränze des Zahnknochens geht, und hier ist deutlich wahrzunehmen, dass auch die einzelnen Ausläufe in derselben Richtung verlaufen. Beim Stosszahne des Elephanten findet gerade der entgegengesetzte Fall statt. Die Rindensubstanz bedeckt hier den ganzen Zahn, der keinen Schmelz hat, und die Richtung, welche die deutlich ausgesprochenen Knochenkörperchen in denselben nehmen, würde jene bei *Ovis ammon* angegegebene gerade kreuzen. Aber indem sie alle hier quer über die Rindensubstanz verlaufen, so dass, wenn man sich dieselben verlängert und durch den Zahnknochen fortgesetzt denkt, sie in der Zahnhöhle zusammenstossen müssen, haben auch ihre Ausläufe die gleiche Richtung, und einzelne dieser letzteren sind nicht selten so verlängert, dass auch über eine ziemliche Strecke hin zwei Körperchen deutlich verbunden sind. Bei den Stosszähnen der Schweine, die ebenfalls ganz mit Rindensubstanz überdeckt sind, findet derselbe Fall statt.

Bei Gelegenheit des Elfenbeines muss ich der bekannten rautenförmigen Zeichnungen erwähnen, welche man auf Querschnitten derselben wahrnimmt. Unter dem Mikroskope zeigen

sich, schon bei schwacher Vergrösserung, noch andere ähnliche Zeichnungen oder dunklere Färbung, welche concentrisch um die Zahnhöhle verlaufen. Wenn man stärkere Vergrösserung anwendet, und abwechselnd mit auffallendem und durchfallendem Lichte beobachtet, findet man, dass beide Zeichnungen davon herrühren, dass an den helleren Stellen die Kanälchen des Zahnknochens theils sich etwas erweitern und theils gefüllter erscheinen, als an den dunkleren.

Bei durchfallendem Lichte erscheint, was vorher dunkel war, helle. —

Die gelbe Farbe, welche die Aussenseite der Schneidezähne mancher Nager bedeckt, rührt von Eisenoxyd her. Zähne von grösseren Thieren dieser Familie standen mir nicht zu Gebot, aber ich habe diese sonderbare Erscheinung an den Zähnen von *Mus Rattus* untersucht. Ich kann die Aussenseite dieser Zähne, die eben die Färbung zeigt, nicht für Schmelz halten, sondern für Rindensubstanz, die aber eine ganz besondere Härte erreicht hat. Es ist eben so diess der Fall bei den Schneidezähnen vom *Lepus*, aber diese äusserste Schicht erreicht hier nicht die Härte wie bei *Mus*, wovon man sich schon beim Durchsägen der Zähne überzeugen kann.

Tab. IV Fig. 9 zeigt den Längsdurchschnitt eines Schneidezahnes von *Mus Rattus*, 200 fach vergrössert a der Zahnknochen, b Rindensubstanz, c die äusserste dunkelgelbe Schicht, die in ihrer Struktur sich eher der Rindensubstanz als dem Schmelze nähert. Es ist dieselbe mit einer grossen Menge feiner, dicht an einander gelegener und vielseitig verzweigter Kanäle erfüllt, welche der Längsrichtung des Zahnes nach verlaufen. Sie sind offenbar mit irgend einer Substanz erfüllt und erscheinen unter dem Mikroskope grösstentheils dunkel, obgleich sich hier und da auch durch kleine Strecken hellere Färbung zeigt. Die dazwischen liegende Substanz ist dunkelgelb gefärbt; ich habe in denselben keine Struktur wahrnehmen können. Sie erschien mir homogen.

Glüht man ein Stückchen eines solchen Zahnes aus, so dass der Zahn selbst weiss, oder doch nur wenig grau gefärbt erscheint, so verwandelt sich auf dessen Aussenseite die gelbe

Farbe in braun und ist nur an wenigen Stellen etwas schwärzlich gefärbt. Sie hat indess ein rissiges Ansehen erlangt, und man bemerkt unter dem Mikroskope bei auffallendem Lichte, dass dasselbe von einer grossen Zahl der Länge nach gehenden Streifen und Furchen, die sich gegenseitig verzweigen, herrührt. Diese Furchen sind identisch mit den Längskanälchen, die man an den Durchschnitten beobachtet.

Behandelt man ein geglühtes Stückchen dieser braunen Schicht mit verdünnter Salzsäure, die man bald wieder entfernt und hierauf Kaliumeisencyanür zusetzt, so färbt sich die Probe blau, so weit wenigstens vorher durch die Säure die braune Farbe gestört worden ist. Die erste Färbung beginnt aber an den Längsfurchen, und erst nach einiger Zeit färben sich auch die zwischen denselben liegenden Parthien. Ich habe daher geglaubt, schliessen zu dürfen, dass die gelbe Farbe dieser Zähne von Eisenoxyd im Zustande des Hydrates herrührt, und vermuthe, dass solches vorzugsweise in den Kanälen dieser äussersten Rindenschicht deponirt, aber auch in der Substanz, in welcher diese verlaufen, vertheilt ist. Die dunkle Substanz, welche an den Zähnen der Grasfresser gefunden wird, und welche, wie bekannt, in sehr verschiedenen Nuançen auftritt, darf nicht mit diesem Pigmente verwechselt werden. —

Die Zähne der Fleischfresser haben einen einfacheren Bau, als jene der Pflanzen fressenden Säugethiere.

Sie bestehen, wie die menschlichen Zähne, einfach aus dem Zahnknochen, der die Höhle für den Zahnkeim enthält, und dessen oberer Theil mit dem Schmelze, der untere aber mit der Rindensubstanz bedeckt ist.

Die Dicke beider letzteren Substanzen wechselt und richtet sich sowohl nach der Art des Thieres, als nach der Stellung, welche der Zahn einnimmt, und mag, so wie ich wenigstens bemerkt zu haben glaube, sowohl vom Alter, als auch von der Individualität des Thieres abhängen. Bei einigen indessen, die im Wasser leben, fehlt der Schmelz gänzlich, so beim Pottwal, *(Physeter macrocephalus,)* und beim Delphin *(Delphinus Delphis.)* Tab. IV. Fig. 10 zeigt einen Theil des Querdurchschnittes der Krone eines Delphinzahnes. Zahnknochen so wohl wie

Säugethieren unterschieden, gewöhnlich zwischen den grösseren dunkleren Rindensubstanz sich findenden Knochenkörperchen liegen. Bei schwächerer Vergrösserung scheint die Rindensubstanz aus zwei Schichten zu bestehen, allein die Ursache hievon sind die dunklen Parthien, die Knochenkörperchen ähnlich aber grösser sind, und die Knochenkörperchen selbst, welche sich in zwei ringförmig um den Zahnknochen laufenden Schichten abgelagert haben. Eine genaue Gränze bezeichnete Trennung findet nicht statt.

Die Zähne des Wallrosses, *(Trichechus)* haben ebenfalls Schmelz, bei denen des gemeinen Seehundes aber, *(Phoca vitulina)*, findet sich Schmelz vor, indess, eben so wie die Rindensubstanz, nur in einer Schicht von geringer Stärke. Wenigstens war diess der Fall bei den zwei Exemplaren, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, die ich aber für junge Thiere halte.

Beim Löwen, bei der wilden und bei der Hauskatze habe ich in der Rindensubstanz deutliche Knochenkörperchen gefunden, welche viele seitliche Ausläufe hatten, im Uebrigen aber keiner bestimmten Richtung zu folgen schienen.

Beim Fuchse, Hund und Wolfe fanden sich ebenfalls Knochenkörperchen vor, welche aber in concentrischen Kreisen um den Querschnitt des Zahnknochens verliefen. Die kleinsten Knochenkörperchen hatten die Zähne des Wolfes.

Während ich bei den Knochenkörperchen der Knochen aller Säugethiere gefunden habe, dass sie gleiche Grösse haben, mit der Ausnahme, dass die der Kopfknochen überhaupt etwas grösser erscheinen, habe ich bei den Zähnen bemerkt, dass Unterschiede stattfinden, welche aber nicht so, wie die Verschiedenheit der Grösse bei den Markkanälchen, in einem gewissen Bezuge zu jener des Thieres stehen, sondern welche an keine bestimmte Regel gebunden zu seyn scheinen.

Ich habe nur jene Bildungen als Knochenkörperchen angenommen, welche die bestimmte Form zeigten, wie sie in den Knochen überhaupt vorkommen; entweder in die Länge gezogene Formen mit den meisten Ausläufen an den beiden Längs-

enden, wie solche meist in den cylindrischen Knochen vorkommen, oder mehr rundliche Bildungen mit Ausläufen, die sich von ganzen Körperchen aus erstrecken, so wie sie in den platten Knochen vorzugsweise gefunden werden.

Bildungen, die ihnen ähneln, aber nicht gleich kommen, die bald die Grösse der Körperchen der Knochen nicht erreichen, bald solche um das Mehrfache übertreffen, und die keine regelmässig runde oder längliche Gestalt besassen und eben so unregelmässige Ausläufe hatten, habe ich nicht als Knochenkörperchen betrachtet. Aber dennoch habe ich solche gut charakterisirte Knochenkörperchen in verschiedener Grösse angetroffen. Doch sind diese Differenzen nicht bedeutend, und ich glaube nicht, sie viel über oder unter ein Drittel der normalen Grösse annehmen zu dürfen. Diese eben bezeichneten unregelmässigen Formen, welche den Knochenkörperchen ähneln, habe ich schon oben beim Zahnknochen des Menschen erwähnt und abgebildet. Sie kommen übrigens am häufigsten in der Rindensubstanz, und um so häufiger, je weniger sich wirkliche Knochenkörperchen in ihr finden.

Aber eben so, wie ich sie im Zahnknochen des Menschen gefunden habe, fand ich sie auch im Zahnknochen der Pflanzenfresser und dem der Fleisch fressenden Säugethiere. Sie scheinen flach zwischen den Kanälchen zu liegen, und man kann sich dieselben als stellenweise in die Breite gezogene Kanälchen denken.

Raschkow hat in den Backenzähnen des Hasen, Schweines und Hirsches steinige Ablagerungen als ovale oder rundliche Körnchen in der Axe des Zahnes gegen die Schneide desselben reihenweise verlaufen gesehen. Vielleicht sind diess jene Formen gewesen, welche ich auf Tab. IV. Fig. 5 als durch den Zahn gehende Rindensubstanz angegeben habe. Dort glaube ich aber nicht Unrecht zu haben, weil auch die Kanälchen von diesen Stellen auslaufen oder dort zusammentreffen.

Die Kanälchen des Zahnknochens bei den Fleischfressern habe ich im Ganzen wie jene der Pflanzenfresser gefunden, mit der Ausnahme, dass bei letzteren bisweilen häufigere Verästelungen und seitliche wellenförmige Biegungen stattfanden,

besonders an den Stellen, wo solche bis an die Rindensubstanz verliefen oder sich fein mit derselben verästelten. Bei den Fleischfressern verliefen die Kanälchen mehr parallel. Der geringen Unterschiede im Lumen der Kanälchen, bedingt durch die relative Grösse des Thieres selbst, habe ich schon erwähnt.

Fischzähne habe ich nur wenig Gelegenheit gehabt zu untersuchen. Ich habe bei diesen nicht immer eigentlichen Schmelz gefunden, der sich hätte mit Schmelznadeln auflösen lassen, obgleich die meisten derselben eine glänzende Oberfläche haben, welche jener, der mit Schmelz versehenen der Säugethiere, ähnlich ist. Derselbe Fall ist es mit den Kanälchen, die bei den Säugethieren den Zahnknochen charakterisiren.

In zwei Zähnen vom Hay, die übrigens nicht derselben Species angehörten, habe ich eine dünne Lage Schmelz gefunden, eben so beim Flusshechte. Tab. V. Fig. 9 zeigt den Querschnitt eines Zahnes vom Hay, 180 fach vergrössert, der jedenfalls einer sehr grossen Species angehört hat, welche ich aber nicht bestimmen konnte. Der ganze Zahn ist nach allen Richtungen hin mit einer Menge starker Kanälchen durchzogen, die durch vielfache grössere und kleinere Verzweigungen mit einander verbunden sind. Einige dieser Kanäle haben einen in die Länge gezogenen Verlauf und kommen so den Markkanälchen der Knochen nahe, während andere sich seitlich erweitern und damit enden, dass sie nach allen Richtungen hin in kleine Seitenkanäle auslaufen, welche so fein sind, dass sie nur mit stärkeren Vergrösserungen gesehen werden. Den Knochenkörperchen ähnliche Formen kommen nirgends vor, aber die Kanäle sind, wie die Markkanälchen, mit einer Substanz erfüllt, die bei auffallendem Lichte weiss, bei durchfallendem dunkel erscheint, und welche, so wie jene, bei der Behandlung mit verdünnter Säure Kohlensäure entwickelt.

Beim Hechte, Tab. V. Fig. 10, 200 fach vergrössert, bemerkt man eine grosse Anzahl von Kanälen, welche durchschnittlich stärker als die Markkanälchen der Säugethier-Knochen sind, sich so wie jene durch ziemlich starke Seitenkanäle seitlich verbinden, und welche, wie Längsschnitte zeigen, einen Längsverlauf im Zahne haben. a ist diese mit Kanälen durch-

zogene innere Parthie des Zahnes, in deren Mitte ein Kanal verläuft (der aber auf der Zeichnung nicht gesehen werden kann), welcher die übrigen an Stärke des Durchmessers wohl um das Dreifache übertrifft, so dass er die Stelle einer Hauptmarkröhre einzunehmen scheint. In manchen Hechtzähnen kommen zwei bis drei solcher nahe beisammen liegender Kanäle vor, welche stets in der Mitte des Zahnes und in einer Längsrichtung verlaufen. Alle diese Kanäle haben vielfache kleine Ausläufe und Verzweigungen, welche durch den ganzen Zahn ein dichtes Netzmark bilden. Ich weiss nicht, ob ich die Aussenseite des Zahnes b als ganz aus Schmelz bestehend annehmen darf, obgleich ich bei abgesprengten kleinen Stückchen des äusseren Theiles deutlich Schmelznadeln gesehen habe. Diese äussere Lage ist durch eine ziemlich gedrängte Reihe von Kanälchen begränzt, welche sich längs derselben hinzieht, während in ihr selbst auch einzelne dunklere und mit Ausläufen versehene Stellen vorkommen.

Die Zähne der Säge eines Sägefisches, wahrscheinlich *Squalus Pristis,* Tab. V. Fig. 11, hatten keinen Schmelz, waren aber in ziemlich regelmässigen Abständen von Kanälen durchzogen, welche einen geringeren Durchmesser, wie die des Hechtes hatten und scharf begränzt erschienen. Höchst feine, nur bei stärkerer Vergrösserung sichtbare Ausläufe durchzogen die Substanz, die zwischen den Kanälen lag. Es war bei diesen Zähnen sehr deutlich eine dunkle Gränze um jedes einzelne Kanälchen zu bemerken, welche sogleich auf jene führt, die bei den Knochen öfters bemerkt wird, und welche von dem lamellösen Baue des Knorpels herrührt. Bei Behandlung der Durchschnitte mit verdünnter Säure liessen sich auch vollkommen deutlich, genau wie an den Röhrenknochen der Säugethiere, concentrische Ringe beobachten, welche, so wie dort, aus Knorpel-Lamellen bestanden, so dass das Präparat sich kaum von einem mit Säure behandelten Röhrenknochen eines Säugethieres unterschied, besonders da bei solchen die Knochenkörperchen zum grössten Theile unsichtbar werden. In den Zähnen dieses Sägefisches fehlen übrigens die Knochenkörperchen gänzlich, und es ist keine Spur selbst von nur ähnlichen Erscheinungen zu finden.

seyn kann. Die Vermuthung, dass die Kanälchen also den Stoffwechsel vollführen helfen, ist hierdurch bestätigt. Leider habe ich keine Zähne von Rhachitischen zu vergleichender Analyse ihrer Bestandtheile erhalten können. Dass sich bei alten Thieren durch Krapp die Zähne nicht roth färben, habe ich selbst beobachtet, wenigstens war dies nach 4 wöchentlichem Krappfutter noch nicht der Fall.

Es ist mir gelungen, Durchschnitte von cariösen Zähnen zu Stande zu bringen, an welchen die zersetzten Stellen unter dem Mikroskope beobachtet werden konnten, was nicht immer der Fall ist, da sich solche leicht abschleifen. Gegen die krankhafte Höhle zu, also an der Stelle, wo die Zersetzung zuerst stattgefunden, oder wenigstens am meisten fortgeschritten war, erschien die Substanz des Zahnknochens bräunlich, und es waren nur schwache Andeutungen der Kanälchen zu bemerken. Mit durch Salzsäure von der Knochenerde befreiten Zahnknochen verhält es sich eben so. Weiter gegen den noch gesunden Zahnknochen hin war die Substanz zwar auch noch gelb oder schwach bräunlich gefärbt, aber es waren die Kanälchen noch sichtbar, jedoch mit etwas vergrössertem Volumen, so dass sie dichter aneinander lagen, und der ganze Durchschnitt an solchen Orten dunkler erschien. Eben so erschienen sie mir an solchen Punkten stärker gefüllt, als an den gesunden Stellen.

Von accidenteller Zahnbildung habe ich ein sehr ausgezeichnetes Exemplar durch die Güte meines Freundes, des Hrn. Landgerichtsarztes *Riegel* in Klingenberg erhalten. Es war solches ein vollkommen ausgebildeter Zahn von einem Zoll Höhe und, im stärksten Querdurchmesser, von neun Linien Breite. Man bemerkte zuerst an einer nicht vollkommen genau bezeichneten Stelle des Oberschädels eines dreijährigen Pferdes eine Beule, welche sich bald vergrösserte und für eine Geschwulst gehalten wurde. Als dieselbe mit dem Messer entfernt werden sollte, fand sich der in Rede stehende Zahn, der, so lautet die Mittheilung des Thierarztes, mittelst eines Knorpels auf dem Knochen des Oberschädels angewachsen war. Genauere Umstände wurden, wie es scheint, bei der Operation nicht berücksichtigt. Ob das Thier die seinem Alter angemessene Anzahl

Zähne gehabt hat, habe ich ebenfalls nicht erfahren können. Die Oberfläche des Zahnes war schwach abgeplattet, die untere Seite desselben, wo er auf dem Knorpel aufsass*), etwas vertieft, und in der Mitte der Vertiefung trat eine kleine Spitze hervor, welche für einen Versuch von Zahnwurzelbildung genommen werden kann.

Ganz eigenthümlich aber ist, dass die eine Hälfte des Zahnes so wie dessen obere Fläche, die der Kaufläche analog seyn würde, vollkommen, jedoch in höchst dünner Schicht mit jener braunen Substanz überzogen ist, die sich meist, ja fast immer an den Zähnen der Pflanzenfresser findet.

Hierdurch tritt klar hervor, dass selbe nicht durch äussere Einwirkung, etwa wie der sogenannte Weinstein der menschlichen Zähne, erzeugt wird, sondern mit der Zahnbildung selbst im Bezuge steht.

Ich habe diese Substanz überhaupt bis jetzt noch nicht untersucht, bin aber Willens, wenn es mir meine Zeit einigermassen erlaubt, in der Folge eine Reihe von Untersuchungen mit derselben anzustellen, da sie vieles Interesse darbietet.

Die chemische Beschaffenheit des beschriebenen accidentell gebildeten Zahnes stimmt mit der wirklicher Zähne überein. Sie ist weiter unten aufgeführt.

Auf Tab. III. Fig. 4 ist ein Theil des Querdurchschnittes dieses Zahnes bei schwacher Vergrösserung dargestellt. Es zeigt sich derselbe auch bei starker Vergrösserung als gänzlich mit wirklicher Zahnsubstanz identisch, und es stellt ein Querschnitt des ganzen Zahnes in etwas verkleinertem Maasstabe den eines Backenzahnes vor. Die Rindensubstanz zeigt Knochenkörperchen, und Schmelz und Zahnknochen haben ganz die normale Struktur.

In einer thierärztlichen Zeitschrift**) findet sich ein ganz ähnlicher Fall beschrieben. Es heisst dort:

---

*) Als ich das Präparat erhielt, war es vom Knorpel abgelöst, und es kam letzterer nicht in meine Hände.

**) Magazin für die gesammte Thierheilkunde von Dr. Gurlt und Dr. Hertwig. Jahrg. 8. Heft 4. Berlin 1842.

»Zahnbildung an einem ungewöhnlichen Orte beobachtete Kreisthierarzt *Meer* bei einem 4 Jahre alten Pferde; zuerst sah man nur eine kleine Fistelöffnung am Grunde der Ohrmuschel; nach einigen Monaten aber kam ein Backenzahn zum Vorschein, der zwar fest angewachsen war, aber sich doch unter der Haut bewegen liess. Er wurde herunter genommen und eingesendet. Das Thier besitzt übrigens die seinem Alter angemessene Anzahl von Backenzähnen.«

Wie mir mein Freund *Bettinger*, Thierarzt in München, mittheilt, hat man dort vor längerer Zeit eine ähnliche Bildung beobachtet.

Auch in Balggeschwülsten, besonders der Eierstöcke, kommen bisweilen Zähne vor.

Bestandtheile der Knochen.

kn
ang
lch
und

beda
zuer
Sche
späte
wie
selbe
Knoc
welch
nisse
samm
Knoch
Verbi
gehab

Bestandtheile der Knochen.

Ich werde nun die Substanzen angeben, welche ich in den Knochen aufgefunden habe, und zugleich die Methode, welche angewendet wurde, um die Knochen quantitativ zu untersuchen. Ich spreche hier vorzugsweise von den Knochen der Säugethiere und Vögel. Die

phosphorsaure Kalkerde

bedarf weiter keiner besonderen Erwähnung. *Gahn* hat dieselbe zuerst als den Hauptbestandtheil der Knochen nachgewiesen. *Scheele,* dem er diese Entdeckung mittheilte, erwähnte derselben später bei Entdeckung der Flusssäure, und man hat längere Zeit, wie *Berzelius* bemerkt, sicher gegen den Willen *Scheele's*, denselben für den Entdecker des phosphorsauren Kalkes in den Knochen gehalten.

Die phosphorsaure Kalkerde ist in den Knochen aller Thiere, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, stets im Verhältnisse von Ca 51.549 zu P̈ 48.451 enthalten, für welche Zusammensetzung man die Formel $\dot{C}a^{8} + \ddot{P}^{3}$ angenommen hat.

Ueber eine chemische Verbindung dieses Salzes mit dem Knochenknorpel, so wie über die Darstellung einer solchen Verbindung, habe ich schon im Vorhergehenden Gelegenheit gehabt, einige Worte zu sagen.

Phosphorsaure Talkerde.

Man hat die Talkerde, die in den Knochen gefunden wird, gewöhnlich als phosphorsauer angenommen, und fast alle Chemiker, welche sich mit der Analyse von Knochen beschäftigt haben, haben solche als phosphorsaures Salz in Rechnung gebracht. So in neuerer Zeit *Frerichs* *), *Marchand* **), *Lehmann* ***).

Nasse, ****) der übrigens meist Knochen von kranken Individuen untersuchte, berechnet die Talkerde als kohlensauer, hat aber etwas weniger als die übrigen Beobachter gefunden.

Berzelius †) hat die Knochen von Menschen und Ochsenknochen untersucht, und bei Angabe der Resultate die Talkerde ebenfalls als phosphorsauer angeführt; er sagt indessen, dass es nicht unwahrscheinlich sey, dass dieselbe als kohlensauer in den Knochen vorhanden, und nur durch die analytische Methode als phosphorsauer erhalten wurde.

Es erscheint auf den ersten Blick nicht mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, diese Frage zu entscheiden, indem die Talkerde aus einer Lösung, die Salmiak enthält, durch Ammoniak nicht gefällt wird, wenn sie nicht an Phosphorsäure gebunden ist, und es würde mithin genügen, eine Lösung der geglühten Knochen in Salzsäure mit Ammoniak zu fällen, zu filtriren, die im Filtrate befindliche, ursprünglich als kohlensauere vorhandene Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen, und hierauf auf Talkerde zu prüfen.

Dieser Versuch scheitert aber daran, dass bei Gegenwart von phosphorsaurem Kalke, die Talkerde bei Zusatz von Ammoniak stets, wenigstens theilweise, als phosphorsauer mit niederfällt, selbst wenn sie im reinen Zustande, und nicht als phosphorsauer, in die Lösung gebracht worden ist.

---

*) Anal. d. Chemie u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler. B. 43 p. 251.
**) Jour. f. pr. Chemie v. Erdmann u. Marchand. B. 27. p. 83.
***) Schmidt'sche Jahrbücher. B. 38. p. 277—1843.
****) Jour. f. pr. Chemie v. Erdmann u. Marchand. B. 27. p. 274.
†) Lehrbuch d. Chemie. B. 9. p. 545.

Aber auch die nicht unbedeutende Löslichkeit der phosphorsauren Kalkerde, besonders aber der frischgefällten basisch phosphorsauren Kalkerde, tritt störend auf. Denn wenn man sich die Knochenerde künstlich bereitet, indem man Chlorcalcium in kleinen Quantitäten in überschüssiges phosphorsaures Natron eingiesst, und den so erhaltenen phosphorsauren Kalk nach dem Glühen und Wägen mit einer gleichfalls gewogenen Menge phosphorsaurer Talkerde mengt, in Salzsäure löst, mit Ammoniak niederschlägt und filtrirt, findet man bisweilen, dass man schon im ersten Filtrate durch Kleesäure Kalkerde nachweisen kann, wenn gleichwohl durch Ammoniak nichts weiter gefällt wird. Setzt man aber das Auswaschen eine kurze Zeit hindurch fort, so erhält man aus der durchgegangenen Flüssigkeit stets bedeutende Mengen von Kalkerde, und wird derselbe durch Kleesäure gefällt, so findet sich immer auch Talkerde im Filtrate. Man kann also, im Falle man auch Talkerde in der vorher mit Ammoniak gefällten Lösung der Knochen findet, nicht gerade zu behaupten, dass sie von ursprünglich als kohlensauer anwesender Talkerde herrührt. Ich habe vielfältige und oft wiederholte Versuche angestellt, indem ich sowohl getrocknete und gewogene Knochen, als auch künstlich bereitete basisch phosphorsaure Kalkerde mit kohlensauerer, so auch wie mit phosphorsauerer Talkerde versetzte, und hierauf mit Ammoniak fällte, aber ich habe trotz dem, dass ich stets gleiche Mengen, gleich concentrirter Ammoniakflüssigkeit anwendete, so wie gleiche Mengen Wasser, zur Verdünnung, doch nie recht zusammenstimmende Resultate erhalten können.

Wurden z. B. gleiche Mengen geglühter Talkerde und phosphorsauren Kalkes aus der Lösung in Salzsäure zusammen mit Ammoniak niedergeschlagen, so enthielt in den meisten Fällen das erste Filtrat Kalkerde, und der Niederschlag selbst neben der phosphorsauren Kalkerde auch bedeutende Mengen von Talkerde. Aber in manchen Fällen war in dem ersten Filtrate auch kein Kalk enthalten, und also vollständig niedergefallen, während dennoch bedeutende Mengen von Talkerde als phosphorsauer gefällt worden waren.

Es scheint keinem Zweifel unterworfen, dass sich die Talkerde bei solchen Gelegenheiten eines gewissen Theiles der Phosphorsäure des Kalkes bemächtiget, allein nicht stets im constanten Verhältnisse; wenigstens ist es mir nicht gelungen, ein solches herzustellen. Hat man indessen eine Mengung, in welcher die Masse der Talkerde die der Kalkerde bedeutend überwiegt, so erhält man bestimmtere Resultate, indem die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, trotz dem dass sie auch im Wasser nicht ganz unlöslich ist, diess doch nicht in so hohem Grade, als die frisch gefällte phosphorsaure Kalkerde zu seyn scheint.

Als ich die mit Alkohol und Aether vom Fette befreiten Knochen mit stark verdünnter Essigsäure behandelte, habe ich gefunden, dass, wenn die Säure den gehörigen Grad von Verdünnung hat, keine kohlensaure Talkerde oder überhaupt gar keine Talkerde aus den zerkleinerten Knochen ausgezogen wird. *Lehmann**) hat dieselbe Erfahrung gemacht. Ich habe eine Flüssigkeit angewendet, in welcher auf zwei Unzen Wasser ein Tropfen Essigsäure von 1.060 specif. Gewicht kam. Bei Anwendung von wenig mehr Säure fand sich Talkerde in der Flüssigkeit, aber es war dann auch jedesmal Phosphorsäure nachzuweisen. Ich habe auf diese Weise geprüft: Femur, Tibia, Humerus eines einjährigen Kindes; von einem 20jährigen Manne: Femur, Humerus; von einem 23jährigen Manne verschiedene Schädelknochen. Ferner das Femur einer Hauskatze, eines jungen und das eines ausgewachsenen Fuchses, eines Ochsen, einer Ziege, eines Rehes und eines Schweines; Femur und Humerus eines Uhu, eines Thurmfalken, eines Buntspechtes, eines grauen Reihers, einer Rohrdommel, eines Rebhuhnes und eines Haushuhnes.

Ich bin hierdurch veranlasst worden, die Talkerde als phosphorsauer in den Knochen anzunehmen.

Es ist aber noch ein Grund vorhanden, der für diese Annahme spricht. Eine ziemliche Quantität der phosphorsauren Erden, welche durch den Harn und die festen Excremente aus

---

*) Lehrbuch der physiolog. Chemie, Bd. I. p. 151.

dem Körper geschafft werden, wird wohl durch die thierische Stoffmetamorphose selbst erzeugt, indem der Phosphor des verzehrten Albumins, Fibrins etc. sich oxydirt, und sich mit dem, ihm in anderen Verbindungen gebotenen Erden verbindet.

Wenn nun die Talkerde, wie es aus den obigen Versuchen erhellt, im Stande ist, sich der Phosphorsäure des Kalkes zu bemächtigen, wenn sie mehr Verwandtschaft zur Phosphorsäure, als jene zu haben scheint, so ist nicht abzusehen, warum sie sich im thierischen Körper selbst nicht mit der frisch entstandenen Phosphorsäure verbinden, und beim Ersatz, beim Austausch oder bei der Zunahme der Knochensubstanz als phosphorsaure Talkerde auftreten sollte, wenn gleichwohl ein Theil der Kalkerde in den Knochen als kohlensauer besteht.

Kohlensaure Kalkerde.

Dass eine gewisse Menge der Kalkerde in den Knochen mit Kohlensäure verbunden ist, ist längst bekannt, und man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine gewogene Menge bei hinlänglich hoher Temperatur getrockneten Knochens in einem Apparate zur directen Bestimmung der Kohlensäure auflöst, und die durch den Gewichtsverlust gefundene Menge Kohlensäure bemerkt. Glüht man hierauf eine weitere Menge desselben Knochens, ersetzt die etwa entwichene Kohlensäure durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, wiegt, löst in Säure, entfernt die Phosphorsäure, und fällt alle Kalkerde durch kleesaures Ammoniak, so findet man, dass wenn man die Menge der Kalkerde, die nöthig ist, mit der vorhergefundenen Kalkerde kohlensauren Kalk zu bilden, abgezogen hat, der Rest der Kalkerde gerade hinreicht, phosphorsaure Kalkerde zu bilden. Denn wenn man die durch weitere Versuche gefundene Menge in Wasser löslichen Salze, und die phosphorsaure Talkerde hinzurechnet, erhält man stets das Gewicht des geglühten Knochens.

Man wird indessen bei den im Folgenden angegebenen Analysen finden, dass die Quantität der kohlensauern Kalkerde wechselt, und das zwar nicht allein bei den verschiedenen Gat-

[illegible] der Thiere, als auch bei den verschiedenen Individuen einer und derselben Art.

Wasserauszug frischer und geglühter Knochen.

Werden Knochen, welche man von der Knochenhaut und dem äusserlich anhängenden Markfette befreit hat, mit Wasser behandelt, und der erhaltene Auszug hierauf zur Trockene verdampft, so erhält man eine Salzmasse, die durch etwas organische Substanz bräunlich gefärbt ist, und eine ziemliche Menge kohlensaures Natron, weniges Chlornatrium, eine Quantität Eisen und Spuren von Kalkerde, Talkerde und Phosphorsäure enthält. Hat man die Knochen durch Aether vorher vom Fette befreit, so erhält man dieselben Substanzen; hat man aber längere Zeit mit Alkohol ausgezogen, so wird das hierauf durch Wasser ausgezogene Salzgemenge etwas verändert, indem der Alkohol neben dem Fette auch einen Theil der in ihm löslichen Salze ausgezogen hat. Arbeitet man mit grossen Mengen von Knochen, so dass die an und für sich geringe Menge von Kalkerde, Talkerde und Phosphorsäure etwas bedeutender wird, und setzt man der mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Lösung des Salzgemenges Ammoniak zu, so erhält man einen geringen Niederschlag, der aus phosphorsauren Erden besteht, und in der über diesem Niederschlag stehenden Flüssigkeit findet man gewöhnlich keine Phosphorsäure mehr, wenn sich, was öfters trotz der Uebersättigung mit Ammoniak doch der Fall ist, nicht auch Kalkerde in derselben nachweisen lässt.

Ich habe daher geglaubt, durchschnittlich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Phosphorsäure im Wasserauszug ungeglühter Knochen nicht an Natron, sondern an Kalkerde und Talkerde gebunden ist.

Eine grosse Reihe von Versuchen hat mich zu dieser Ueberzeugung gebracht, aber ich habe in der Folge im Wasserauszuge dennoch in einigen Fällen Phosphorsäure gefunden, ohne Kalkerde und Talkerde nachweisen zu können, und ich glaube daher, dass bisweilen sich auch eine geringe Menge phosphorsaures Natron in den Knochen befindet.

Werden die Knochen, nachdem sie vorher durch Alkohol und Aether vom Fette befreit worden sind, im zerkleinerten Zustande durch längere Zeit mit öfters erneutem Wasser behandelt, hierauf getrocknet und geglüht, und wieder mit Wasser behandelt, so erhält man ein Salzgemenge, welches wieder kohlensaures Natron, Chlornatrium, aber auch Schwefelsäure, und nebenher noch Kalkerde und Talkerde enthält. Bisweilen findet man auch Spuren von Phosphorsäure. Die Kalkerde rührt in diesem Falle von der durch das Glühen des Knochens kaustisch gewordenen kohlensaueren Kalkerde her, denn wenn nach dem, zur Zerstörung des Knorpels nöthigen, heftigen Glühen, der Glührückstand mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, und nochmals, jedoch schwach geglüht wird, erhält man nur wenige Kalkerde. —

Ich glaube, dass die Salze, die man in dem Wasserauszuge ungeglühter Knochen findet, zum grössten Theile aus den Gefässen herrühren, welche zur Ernährung der Knochen dienen, aber ich weiss nicht, ob es möglich ist, die Knochen durch Ausziehen mit Wasser, sind sie auch noch so sehr zerkleinert worden, vollkommen von diesen in den mikroskopischen Gefässen eingeschlossenen Salzen zu befreien. Es mögen daher vielleicht die Spuren von phosphorsaurer Talkerde, die man bisweilen im Wasserauszuge geglühter Knochen findet, so wie der sehr geringe Antheil Kalkerde des Chlornatrium und des kohlensauren Natron zum Theile hiervon herrühren.

Aber der Knorpel enthält auch Schwefel.

Der Schwefelgehalt des Knochenknorpels wird weiter unten bei der Aufführung der mit künstlich dargestelltem Knochenknorpel angestellten Versuche, ausführlicher abgehandelt werden, und ich habe seiner jetzt nur deshalb erwähnt, um den Gehalt an Schwefelsäure zu erklären, den man im geglühten Knochen findet.

Hat man nämlich Knochen so lange mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, bis die erneute Säure keine Spuren Kalkerde mehr erkennen lässt, durch oft erneutes Wasser dann wieder alle Salzsäure entfernt, und verbrennt hierauf den getrockneten Knorpel, so erhält man keine Spur von Asche und

RADCLIFFE

in dieser Spur nur selten Anzeige von Schwefelsäure. Erhält man etwas mehr Asche, und untersucht dieselbe, so rührt sie von nicht vollständig ausgezogener phosphorsaurer Kalkerde her. Denn wiederholt man mit einer aufbewahrten Menge desselben Knorpels das Ausziehen mit Säure, und verbrennt alsdann, so findet sich kein Aschenrückstand mehr.

Der Schwefel des Knorpels verbrennt in diesem Falle, und die gebildete Säure verflüchtigt sich, da keine Base vorhanden, mit der sie sich verbinden kann.

Kocht man aber den vollkommen ausgezogenen Knorpel mit reinem kohlensauren Natron, dampft ein und verbrennt alsdann, so findet man Schwefelsäure im Aschenrückstand.

Die neu entstandene Säure hat schwefelsaures Alkali gebildet.

Einen Natrongehalt des Knorpels selbst habe ich nicht nachweisen können. Ist Natron mit dem Knorpel wirklich chemisch verbunden; so wird jedenfalls die Verbindung durch die Behandlung mit Säure, selbst der verdünntesten, zersetzt und das Natron entfernt.

Um aber den Gehalt an kohlensaurem Natron im Wasserauszuge geglühter Knochen zu erklären, bedarf man keineswegs eines solchen Natrongehaltes des Knorpels, da sich schon kohlensaures Natron im ungeglühten Knochen findet.

Es sind also, wie ich glaube, die Salze, welche man im Wasserauszuge findet, das kohlensaure Natron, das schwefelsaure Natron, Chlornatrium, und Kalkerde, Talkerde und Phosphorsäure, ein Gemenge, theilweise aus den Gefässen des Knochens herrührend, theils aber auch durch den Schwefel und Phosphorgehalt des Knorpels durch Zersetzung in der Glühhitze neu gebildet.

Dass man nur wenig und nicht immer Phosphorsäure findet, mag wohl davon herkommen, weil sich die neu entstandene Säure vielleicht mit einem Antheile des von Kohlensäure befreiten Kalkes verbunden hat.

Eisen.

Ich habe eben erwähnt, dass man im Wasserauszuge ungeglühter Knochen Eisen findet, und dieser Antheil Eisen kann wohl unbedingt den Flüssigkeiten der Gefässe des Knochens zugerechnet werden. Wird aber der aufs Sorgfältigste mit Wasser ausgezogene Knochen geglüht und hierauf in Säure gelöst, so findet sich stets wieder eine Spur Eisen in der Lösung. Wenn es möglich ist, den zerkleinerten Knochen durch Wasser vollständig von den in den feinen Gefässen befindlichen Salzen zu befreien, so muss dieser zweite Antheil Eisen als der eigentlichen Knochensubstanz angehörig betrachtet werden. Aber ich habe schon im Vorhergehenden bemerkt, dass ich fast glauben möchte, dass diess nicht vollständig gelingen dürfte. Jedenfalls ist die ganze Menge des Eisens, die in den Knochen gefunden wird, nur sehr gering. Nimmt man grössere Mengen von Knochen in Untersuchung, so dass man hinlängliche Quantitäten Eisenoxyd erhält, lässt sich stets auch Mangan, der treue Begleiter des Eisens, in selben nachweisen, aber immer nur in geringer Menge, etwa zu 1 — 1.5 pCt. der Eisenmenge. Ich habe bei allen folgenden Analysen dieser Eisen- und Mangan-spur nicht mehr erwähnt, und es mag selbe bei den gewichtlichen Angaben als unter der Rubrik »Salze« mit inbegriffen seyn. Man wird mir hier nicht unterlegen, als verkenne ich die physiologische Bedeutung des Eisens im Organismus.

Fluor.

Das Vorkommen von Fluor in den Knochen ist in neuerer Zeit von *Girarder* und *Preisser**) geläugnet worden, indem sie an der bezeichneten Stelle Folgendes sagen:

»Wir haben nicht die geringste Spur von Fluorcalcium in den vor langer Zeit begrabenen menschlichen Knochen erkennen können, während wir dasselbe immer in den fossilen Knochen der Thiere gefunden haben.

---

*) Compt. rend. T. XVI. und Journal f. p. Chemie, B. 29 p. 320.

Die Existenz dieses Salzes in den frischen Knochen des Menschen und der Thiere ist mehr als zweifelhaft. *Morichini und Berzelius* sind, so zu sagen, die einzigen Chemiker, welche die Gegenwart desselben in den frischen Knochen angeführt haben. Wir haben vergebens darnach gesucht, und *Klaproth* (Journal de Physique T. LXII. p. 225) und *Rees* sind nicht glücklicher gewesen, wie wir. Dieser letztere Chemiker behauptet, dass es keine Fluor-Verbindungen in den lebenden Materien gebe, und er glaubt, dass die zur Aufsuchung der Fluss-Säure befolgte Methode zu einem Irrthume in dieser Ansicht Anlass gegeben haben möge, indem diese Säure mit der Phosphorsäure verwechselt wurde, welche die auf die Knochen einwirkende Schwefelsäure bei der Destillation mit sich fortriss (The Athenaeum 1839, p. 675. — Edinb. Journ. January 1840). Es ist wohl kaum anzunehmen, dass ein so gewandter Chemiker wie *Berzelius* einen solchen Irrthum begehen könnte. Wie dem auch sey, so folgt immer aus diesen widersprechenden Behauptungen, dass die Gegenwart des Fluorcalciums in den frischen Knochen, wenn sie wirklich statt hat, nur ganz zufällig und nicht constant ist, und dass, weil dieses Salz in allen fossilen Knochen vorkommt, es nothwendigerweise in Folge einer Infiltration von Aussen hineingelangt, denn die Mineralisation und die Fossilisation hat nicht die Kraft, mineralische Materien aller Art zu schaffen und zu bilden, wie die Lebenskraft in den lebenden Organen.

Von der constanten Gegenwart des Fluorcalciums in den fossilen Knochen und von der Abwesenheit oder ausserordentlichen Seltenheit dieses Salzes in den frischen Knochen kann man einen sichern Charakter ableiten, um über den Ursprung gewisser Gebeine zu urtheilen, welche in den Höhlen oder in den Gebirgsschichten der Erde gefunden werden. Denn wenn die Analyse in einem unbekannten Knochen das Fluorcalcium in einem bemerkbaren Verhältnisse nachweist, so kann man überzeugt seyn, dass es ein fossiler Knochen eines antediluvianischen Thieres ist, und kein menschlicher Knochen.

Wir halten deswegen das Knochenfragment des *Otarie à crinière* (Seelöwe) von der Magellanischen Meerenge für fossil, obgleich *C. Deslongchamps* uns dasselbe mit der Etiquette eines

nicht fossilen Knochens zugesandt hat, denn wir haben darin eine bedeutende Menge von Fluorcalcium nebst Kieselerde (22 u. 21 pCt.) gefunden.«

Morichini und *Berzelius* sind indessen nicht die einzigen, die Fluor in den Knochen gefunden haben, denn *Erdmann**) hat schon im Jahre 1840 in Leipzig auf die Arbeit von *Rees* bekannt gemacht, dass er Fluor in den Knochen gefunden habe, und ich lasse *Erdmann's* Angabe hier ebenfalls wörtlich folgen:

»*C. O. Rees* (Phil. Mag. Jan. 1840) hat bekannt gemacht, dass es ihm nicht gelungen sey, Fluor in den Knochen, Zähnen und dem Harne nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Behandlung der Substanzen mit Schwefelsäure und Bedeckung mittelst einer mit Wachs überzogenen und gravirten Glasplatte, aufzufinden. Bei der Destillation von Knochen mit verdünnter Schwefelsäure, nach dem Verfahren von *Berzelius*, erhielt er zwar eine saure Flüssigkeit, welche aber beim Abdampfen auf Glas dieses nicht angriff. Dagegen erhielt er von fossilem Elfenbein eine Aetzung des Glases. Er schliesst die Beschreibung seiner Versuche, indem er die Ueberzeugung ausspricht, dass das Fluorcalcium im fossilen Elfenbein als eine fremde, durch theilweise Mineralisation der thierischen Substanz in dasselbe gelangte Substanz betrachtet werden müsse; dass frisches Elfenbein, Zahnschmelz, Knochen und Harn kein Fluor enthalten, und dass überhaupt das Fluorcalcium aus der Liste der Bestandtheile thierischer Körper auszustreichen sey. Er glaubt, dass Glasaetzung, welche andere Chemiker, namentlich *Berzelius*, bei Prüfung der Knochen auf Fluor erhalten haben, der schlechten Beschaffenheit des angewandten Glases zugeschrieben werden müsse. —

Diese Angabe beruht durchaus auf ungenauen Versuchen. Wahrscheinlich haben viele Chemiker sich durch eigene Versuche von dem Vorkommen des Fluors in den Knochen überzeugt. Ich habe die Angaben von *Rees* geprüft und sie, wie zu erwarten war, vollkommen unrichtig gefunden. Ich wendete zu den Versuchen menschliche Röhrenknochen (Oberarmknochen

*) Journal f. p. Chemie, B. 19. p. 446.

und Schenkelbein), so wie Zähne an. Sie wurden nach dem Ausglühen an der Luft fein gepulvert, in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, und das Gemisch schnell mit der auf die gewöhnliche Weise vorbereiteten Glasplatte überdeckt, die durch aufgetröpfelten Aether kalt gehalten wurde. Der Angriff des Glases erfolgt, ohne dass man nöthig hat, das Gemisch zu erwärmen, da beim Uebergiessen der Knochen mit der Säure eine zur Austreibung des Fluors hinreichende Temperaturerhöhung eintritt. Der grösste Theil des Fluors entweicht schon im ersten Augenblicke mit der sich entwickelnden Kohlensäure, und es ist deshalb wesentlich, den Tiegel so schnell als möglich mit der gezeichneten Glasplatte zu bedecken. Versäumt man dieses, so wird die Aetzung nur sehr schwach und erst beim Anhauchen sichtbar. Bei Anwendung grösserer Mengen von Knochenerde und schnellem Uebergiessen derselben mit Schwefelsäure habe ich so tiefe Aetzungen erhalten, dass man dieselben mit dem Fingernagel deutlich fühlen konnte. Zahnschmelz gab keine stärkere Aetzung, als andere Knochensubstanz. Zu den Versuchen dienten theils thüringische, theils böhmische Gläser von bester Beschaffenheit, ausserdem Uhrgläser unbekannten Ursprungs, welche alle von den Dämpfen der Schwefelsäure allein nicht im mindesten angegriffen wurden.«

Auch *Marchand*)* hat Fluor in den Knochen gefunden, und erwähnt zugleich einer Analyse von *Berzelius*, der ebenfalls Fluss-Säure fand. Was meine Versuche betrifft, so habe auch ich stets Fluor auffinden können, und diess zwar, wie *Marchand**)* bemerkt, bei fossilen Knochen stets in grösserer Menge, als in den Knochen noch jetzt lebender Thiere, allein auch bei diesen letzten waren stets deutlich nachweisbare Spuren dieses Körpers vorhanden. Ich habe bei der Probe auf Fluor die geglühten Knochen in einer gläsernen Retorte mit Schwefelsäure, die zu gleichen Theilen mit Wasser gemengt war, destillirt und jedesmal ein Destillat erhalten, welches den deutlichen Geruch nach Kiesel-Flussäure hatte und auch an einigen

*) Lehrbuch der phys. Chemie v. R. F. Marchand, B. I. p. 86.

**) Ebendaselbst, B. I. p. 100.

Stellen die Vorlage schwach ätzte. Die Retorte selbst aber war, so weit in derselben die Flüssigkeit reichte, jedesmal mehr oder weniger angegriffen, und zwar bisweilen ziemlich stark, wenn grössere Mengen von Substanz angewendet wurden. Auch der obere Theil der Retorte, der nicht von der Flüssigkeit erreicht wurde, erschien nach dem Trocknen öfters matt und geätzt, und zwar so, dass es deutlich ersichtlich war, dass diese Aetzung nicht etwa vom Aufspritzen der kochenden Masse herrührt. In einigen Fällen habe ich auch auf einer mit Wachs überzogenen Glastafel, auf welcher Schriftzüge angebracht waren, schwache, aber beim Anhauchen sichtbare Aetzung erhalten, wenn in einem grösseren, 2 Unzen Wasser haltenden Platintiegel die Knochen mit Schwefelsäure erwärmt wurden; in einem kleineren Gefässe aber und bei Anwendung von weniger Substanz war diess nicht der Fall. — Die von *Wöhler**) vorgeschlagene Methode, die Flusssäure quantitativ zu bestimmen, indem die durch Schwefelsäure entwickelte Flusssäure in verdünntes Ammoniak geleitet und durch Chlorcalcium als Fluorcalcium gefällt wird, habe ich wegen Mangels an einer Platinretorte nicht anwenden können. Als ich die weiter von *Wöhler* angegebene Methode versuchte, bei welcher in einem ähnlichen Apparate, wie jener, den man zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure anwendet, die zu analysirende Substanz mit Kieselerde gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, erhielt ich 0,8 bis 0,4 %. Aber die in den Knochen vorhandene Kohlensäure scheint störend auf den Versuch einzuwirken, wenn man gleichwohl dieselbe zuerst entweichen lässt und vor dem Erwärmen auf's Neue wägt.

Ich habe Menschenknochen und die Knochen von Fleisch und Pflanzen fressenden Säugethieren, und eben so auch die von verschiedenen Vogelarten untersucht, und habe in allen Fluor gefunden. Von kaltblütigen Thieren habe ich die Schale von *Testudo graeca*, einige Froscharten und die Rückwirbel einiger See- und Süsswasserfische untersucht und dasselbe Resultat erhalten.

---

*) Journal f. p. Chemie, B. 18. p. 234.

Ich habe ferner, um zu sehen, ob die Aetzung der Glasgefässe, in welchen die Destillation oder das Kochen der Knochen vorgenommen wurde, nicht etwa von fremder Einwirkung bedingt sey, folgende Versuche angestellt.

Es wurden geglühte Knochen mit Schwefelsäure durch längere Zeit gekocht, und diess zwar in Glaskolben auf einem stark geheizten Sandbade. In Kolben desselben Glases wurde sehr concentrirte Phosphorsäure gegeben, Schwefelsäure zugesetzt und auf demselben Sandbade gleiche Zeit hindurch gekocht.

Die Kolben, in welchen die Knochen mit Schwefelsäure behandelt worden waren, zeigten sich, wie schon oben bemerkt worden, so weit die Flüssigkeit reichte, mehr oder weniger angegriffen, waren aber auch an den oberen, nicht von der Flüssigkeit berührten Stellen bis in den Hals geätzt.

Die mit Phosphorsäure und Schwefelsäure gefüllten Kolben zeigten sich, so weit die Flüssigkeit reichte, ebenfalls angegriffen, aber diese Aetzung war vollkommen gleich über die ganze Oberfläche des Körpers verbreitet, während die Kolben, in welchen die Knochen behandelt worden waren, ungleich angegriffen und mehr zerfressen erschienen.

An den oberen, von der Flüssigkeit nicht direct berührten Stellen der Kolben aber zeigte sich nie eine Spur von Aetzung des Glases.

Ich halte dafür, dass die Anwesenheit von Fluor in den Knochen der Wirbelthiere keinem Zweifel unterliegt.

Kieselerde.

Ich habe in den Knochen zwar Kieselerde gefunden, aber in äusserst geringer Quantität, so dass ihre Anwesenheit nur bei Anwendung von grösseren Mengen von Substanz nachgewiesen werden konnte. Die frischen, von der Knochenhaut und vom Markfette befreiten Knochen wurden scharf geglüht, in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft, wieder mit Salzsäure und Wasser behandelt, und der so erhaltene geringe Rückstand ohne Anwendung eines Filter, durch höchst vorsichtiges Schlemmen und Waschen mit salzsäurehaltigem und später mit reinem

Wasser so lange behandelt, bis letzteres beim Verdampfen auf Platinblech keine Spur eines Rückstandes mehr hinterliess. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand, durch vorsichtiges Decantiren so viel wie möglich vom Wasser befreit, wurde zur Trockene gebracht und geglüht. Er verhielt sich vor dem Löthrohr als reine Kieselerde. Ich habe auf diese Weise in 25.628 Gramm von den Knochen eines erwachsenen Mannes 0.003 Kieselerde gefunden, für 1.000—0.00012 Gramm. —

Ziemlich dieser Zahl entsprechende Mengen habe ich in den Knochen des Hundes, des Fuchses, der Hauskatze, des Marders, der Ratte, des Ochsen, des Rehes und der Ziege gefunden. —

Auch die Knochen der Vögel zeigten ein ähnliches Verhältniss. Es wurden untersucht die des Thurmfalken, der Schleiereule, des Rebhuhns, der Waldschnepfe, des grauen Reihers, der grossen Rohrdommel und der Gans. — Auch diese geringe Mengen von Kieselerde habe ich so wie jene des Eisens nicht weiter berücksichtigt.

A r s e n.

Man will in der neueren Zeit Arsen in den Knochen gefunden haben, ich habe indessen diesen Körper nie, und unter keinen Bedingnissen in denselben auffinden können. Zur Aufsuchung desselben habe ich mich der etwas abgeänderten *Marsh*'schen Probe bedient, habe aber auch die Probe von *H. Reinsch**) versucht. Bei Anwendung der Probe von *Marsh* habe ich den Apparat folgender Gestalt zusammengesetzt.

In den Tubulus einer 6 Unzen haltenden zweihalsigen Flasche, war mittelst eines Beckens ein enges, bis auf den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr eingesetzt worden. Der andere Tubulus nahm ebenfalls einen Kork auf, durch den ein im rechten Winkel gebogenes Glasrohr geführt war, welches in der Flasche selbst, dicht unter dem Korke schief abgesprengt

*) Journal f. p. Chemie. B. 24. p. 244 und Repectorium f. d. Pharm. v. Buchner. B. 27. p. 313.

war. Dieses Rohr, von der Biegung an 6'' lang, wurde lose mit Baumwolle ausgefüllt, und durch eine Kautschukröhre mit einem 16'' langen zweiten Glasrohr in Verbindung gesetzt, welches mit Stücken von Chlorcalcium angefüllt war, welche an beiden Endetheilen wieder durch Baumwolle gehalten wurden. Durch ein Kautschukrohr wurden nun die 10—12'' langen Erdröhren, die in eine dünne Spitze ausgezogen waren, mit dem Apparate in Verbindung gebracht. Ich habe mich am Anfange zu den Versuchen und Gegenproben, welche ich über den Arsengehalt der Knochen anstellte, zur Wasserstoffgas-Entwickelung des Zinkes bedient, welches ich nach *Meillet**) durch Umschmelzen mit $^1/_4$ seines Gewichtes Salpeter reinigte, später aber habe ich gewalztes käufliches Zink angewendet, welches sich vollkommen arsenfrei bewies. Die angewendete käufliche Salzsäure war vollkommen rein, wie mich die Probe mit dem *Marsh*'schen Apparate selbst überzeugte.

Bei den Versuchen selbst liess ich, nachdem Zink und Säure in den Apparat gebracht war, die Wasserstoffgas-Entwickelung einige Minuten anhalten, brachte hierauf eine gut ziehende *Berzelius*'sche Lampe unter das Endrohr, wodurch dieses bald zum Glühen gebracht wurde. Nachdem ich mich so in jedem einzelnen Versuche überzeugt hatte, dass Zink und Säure rein waren, wurde durch das Trichterrohr die Probeflüssigkeit in den Apparat gebracht.

Die Probeflüssigkeit wurde auf folgende Weise bereitet.

Zehn Pfund frischer Rindsknochen wurden, ohne vorher durch Alkohol vom Fette befreit worden zu seyn, in Salzsäure digerirt. Warum man die Knochen bei der Probe auf Arsen vorher vom Fette befreien soll, ist nicht wohl abzusehen, denn wenn man überhaupt diesen Körper in den Knochen vermuthet, ist es nicht undenkbar, dass sich derselbe ebensowohl im Markfette, als in der Knochensubstanz selbst vorfinden kann. Nach längerer Digestion wurde die Masse mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt, gewaschen, der Rückstand ausgepresst, nochmals mit Salzsäure behandelt, und dasselbe Verfahren wiederholt.

*) Journal d. Pharm. B. 17 p. 625.

Die Flüssigkeit wurde hierauf durch Abdampfen concentrirt, und Schwefelwasserstoff durch dieselbe geleitet. Hierauf wurde dieselbe an einem gelinde erwärmten Orte durch längere Zeit der Ruhe überlassen, und hierauf filtrirt. Es wurde auf dem Filter ein gelblicher Rückstand erhalten, der sammt dem Filter in Salpetersäure, die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt war, gebracht wurde, und sich bei Anwendung von gelinder Wärme leicht löste. Die so erhaltene, vollkommen klare Flüssigkeit, wurde in den Apparat gebracht, und bewirkte keine Spur eines Ausfluges von reducirtem Arsen in der erhitzten Röhre. Auf gleiche Weise, und mit demselben Erfolge wurden 8 Pfund der Knochen eines Zuchtstieres, und die gleiche Menge frischer Pferdeknochen behandelt. Eben so wenig konnte auf diese Art Arsen gefunden werden im Femur und der Tibia eines Mannes, in dem Becken, den Rippen und den sämmtlichen Handknochen eines Weibes. Ich habe hierauf eine grössere Flasche zur Gasentwicklung angewendet, und nachdem ich die Knochen verschiedener Thiere in Salzsäure gelöst hatte, wurde die ganze salzsaure Lösung in den Apparat gebracht, nachdem vorher durch Salzsäure die Gasentwicklung in Gang gesetzt worden war.

Es konnten auf diese Weise keine so grosse Mengen von Knochen in Untersuchung genommen werden, doch wurden immer noch ziemlich bedeutende Mengen angewendet. Aber auch jetzt wurde keine Spur von Arsen gefunden.

Auf die eben angegebene Art habe ich untersucht Femur und Humerus eines Schweines, eines Schaafes und zweier Hunde; Femur, Tibia und Humerus eines Fuchses, und dieselben Knochen dreier Katzen. Femur, Tibia und Humerus von dreissig und etlichen Rebhühnern, Femur und Humerus einer Gans, eines Schwanes und fast die sämmtlichen Knochen dreier Eulen (*Strix Aluco* und *Strix nocturn.*) Die Knochen der so eben genannten Thiere waren im frischen Zustande zur Untersuchung genommen worden. Von älteren Knochen, die übrigens mir unbekannte Zeit hindurch aufbewahrt worden waren, untersuchte ich Rückenwirbel und Rippen zweier grösserer Affenarten, verschiedene Schädelknochen eines Seehundes, Rippen und Rückenwirbel eines Delphins und Femur und Humerus von drei Hun-

den. Ich habe ferner mit den Knochen der so eben genannten Thiere den Versuch in der Art abgeändert, dass ich dieselben verkohlte, in reiner Schwefelsäure löste, filtrirte und das Filtrat in den Apparat brachte. Aber es konnte auch auf diese Weise keine Spur von Arsen bemerkt werden.

Als ich indessen 0.010 Gramm arseniger Säure in Salzsäure löste, diese Lösung mit einem Litre Wasser verdünnte, und von dieser Flüssigkeit nur einige Gramm in den Apparat brachte, beschlug sich die Röhre, einige Sekunden nach dem Eingiessen der arsenhaltigen Flüssigkeit, sogleich mit einem vollkommenen Arsenspiegel.

Wie ich oben erwähnte, habe ich auch die Arsenprobe von *Reinsch* in Anwendung gebracht, welche bekanntlich darin besteht, dass die zu untersuchende Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, und mit einem blanken Kupferstreifen gekocht wird, worauf sich das Arsen als ein grauer Beschlag auf dem Kupferbleche ablagert. Aber obschon, wie ich mich ebenfalls durch Gegenproben überzeugte, auch dieses Verfahren ein empfindliches Reagens auf Arsen ist, habe ich doch nicht auch die mindesten Anzeigen dieses Körpers erhalten können, indem ich verschiedene der oben angegebenen Knochen in Behandlung nahm. —

Ich habe bei allen diesen Versuchen mit gewissenhafter Genauigkeit gearbeitet, da ich aber nie, auch nur die geringste Spur von Arsen erhalten habe, bin ich der sicheren Ueberzeugung, dass in allen von mir untersuchten Knochen kein Arsen gegenwärtig war.

Es haben indess verschiedene Beobachter Arsen in den Knochen gefunden, und es ist nicht wohl denkbar, dass diese sich geirrt haben sollten. Aber ich glaube, dass man annehmen darf, dass nicht in allen Knochen Arsen vorkömmt, ja dass selbes nur sehr ausnahmsweise gefunden wird.

Orfila und *Couërbe* haben in den Knochen der Menschen und in den von verschiedenen Thieren Arsen gefunden, und *Devergie* will in allen von ihm untersuchten Knochen Arsen aufgefunden haben.

Lehmann hat in Menschenknochen, die lange unter der Erde gelegen waren, kein Arsen gefunden, und eben so wenig in den Knochen des Anoploterium. Aber in den 8 Jahre hindurch aufbewahrten Knochen eines Hundes fand er solches.

Wenn Jemand in allen Knochen, die er analysirt hat, Arsen gefunden hat, so ist es möglich, dass er durch gewisse kleine Täuschungen, die bei dem *Marsh*'schen Apparate trotz allen Abänderungen und Verbesserungen, welchen derselbe unterworfen war, dennoch immer vorkommen können, irre geführt worden ist. Aber diess ist nicht bei einem Beobachter der Fall, der nur in einzelnen Knochen dasselbe fand.

Aber es ist möglich, dass in manchen solchen Fällen Arsen früher absichtlich in den Organismus gebracht worden ist, das heisst, dass das Individuum, dessen Knochen man untersucht hat, wenn es nicht geradezu vergiftet worden ist, vielleicht zu toxicologischen Versuchen gedient hat.

Ich habe früher *) diese Meinung bereits ausgesprochen, und habe mittlerweile Versuche angestellt, die mir bewiesen haben, dass diess allerdings der Fall seyn kann, dass aber das Arsen, ist es nicht in tödtlichen Gaben angewendet worden, bald wieder aus dem Körper entfernt wird.

Lehmann **) glaubt, dass, da die Arsensäure der Phosphorsäure isomorphe Verbindungen eingeht und in den phosphorsauren Verbindungen ein kleiner Theil Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten werden kann, in der Knochenerde kleine Mengen von Arsen bestehen können, die dem Organismus zugleich mit dem phosphorsauren Kalke zugeführt worden sind, und dass es theils seiner ausserordentlichen geringen Menge halber, und theils auch, weil es fest mit andern Stoffen verbunden ist, nicht schädlich gegen den Körper auftritt. Er führt ferner an, dass er in jedem phosphorsauren Kalk Spuren von arsensaurem Kalke gefunden hat, und bemerkt, dass sich auf der ganzen Erdoberfläche phosphorsaurer Kalk findet.

---

*) Beiträge zur phys. und pathol. Chemie etc. von F. Simon. B. 1. p. 257.

**) Lehrbuch der phys. Chemie von Lehmann, B. I. p. 157.

Es wäre nun hiernach das Vorkommen von Arsen in den Knochen gerechtfertigt, wenn es sich nämlich durch weitere Untersuchungen herausstellt, dass es wirklich in denselben vorkommt.

Was die Versuche betrifft, die ich in Bezug auf das Zurückgehaltenwerden von Arsen im Thierkörper angestellt habe, so sind es folgende:

Einem gesunden und vollkommen erwachsenen Kaninchen wurde 1 Gran arsenige Säure unter das Futter, welches aus gehackten Rüben bestand, gemengt, und dieselbe Gabe täglich wiederholt. Am dritten Tage starb das Thier während der Nacht. Das Futter war jeden Tag vollkommen aufgezehrt worden.

Ich habe bei dieser Gelegenheit die Wahrnehmungen von *Meurer* vollkommen bestätigt gefunden, die derselbe bei durch Arsen vergifteten Pferden gemacht hat, welche mir aber nur durch eine Mittheilung *Lehmann's* *) in den *Schmidt'schen* Jahrbüchern zugänglich waren. Es war nämlich in den Excrementen, die täglich aus dem Behälter des Thieres aufgesammelt wurden, die grösste Menge Arsen nachzuweisen, und eben so verhältnissmässig im Harne, von dem jedoch nur eine geringe Quantität in der Blase des Thieres enthalten war. Im Magen, dessen Schleimhaut, so wie die der Gedärme und der Blase stark entzündet war, waren ebenfalls Spuren von Arsen, doch wenig; in Herz, Hirn und Lungen wurde es getroffen, die grösste Menge aber fand sich in Leber und Nieren, welche beide Organe auch von dem Gifte bedeutend afficirt erschienen.

In den Haaren und den Knochen konnte keine Spur nachgewiesen werden.

Ein anderes Kaninchen erhielt nun täglich unter dasselbe Futter $^1/_2$ Gran arseniger Säure. Es starb am 5ten Tage, nachdem es schon am 4ten sein Futter nicht mehr berührt und traurig in seinem Behälter gesessen hatte. Auch hier konnte kein Arsen in den Knochen und den Haaren gefunden werden. Die übrigen Erscheinungen waren dieselben, wie bei dem vorhergehenden.

---

*) Jahrbücher der in- u. ausl. gesammten Medicin v. C. C. Schmidt, Jahrg. 1843, B. 39.

Ein drittes Kaninchen erhielt nun täglich $^1/_3$ Gran arsenigo Säure, welche es vertrug. Es wurde am 10ten Tage getödtet. Auch hier zeigten Leber und Nieren den grössten Gehalt von Arsen, und es konnte diessmal in den Haaren sowohl, als in den Knochen Arsen nachgewiesen werden. Es wurden die Schädelknochen, Rippen und Rückwirbel, so wie die Knochen des Beckens für sich, und in einem zweiten Versuche die Knochen der Extremitäten untersucht, und in beiden, so viel sich durch schwächeren oder stärkeren Beschlag der Röhre urtheilen lässt, ziemlich gleiche Mengen Arsen gefunden.

Ein viertes Kaninchen starb am 9ten Tage, nachdem es täglich ebenfalls $^1/_3$ Gran arsenige Säure erhalten hatte, und auch hier wurde in den Knochen Arsen gefunden.

Zwei weiteren Kaninchen wurde täglich $1^1/_2$ Gran Antimonium crudum gegeben, eines derselben nach 8, das andere nach 14 Tagen getödtet.

Bei beiden Thieren war Antimon in den Knochen nachzuweisen, jedoch scheinbar weniger als vorher Arsen, und diess scheint für *Lehmann's* Behauptung zu sprechen in Betreff des Arsengehaltes der Knochen.

Als ich aber hierauf verschiedene Kaninchen theils mit arseniger Säure, theils mit Schwefelantimon in geringen Gaben zu $^1/_3$ Gran und $^1/_4$ Gran Arsen und 1 Gran Antimon durch 14 Tage fütterte, hierauf aber weitere 14 Tage ihnen reines Futter reichte und hierauf tödtete, war kein Arsen mehr in Knochen, und eben so wenig in irgend einem Organe.

Duflos und *Hirsch**) haben ähnliche Resultate erhalten. Sie fütterten ebenfalls Kaninchen mit Arsen, und fanden, dass sich solches im Muskelfleische nachweisen liess, wenn die Thiere, nachdem sie 14 Tage das arsenhaltige Futter genossen hatten, sogleich getödtet und untersucht wurden. 6 Wochen nachher aber, nachdem die Thiere wieder reines Futter erhalten hatten, konnten sie kein Arsen mehr auffinden.

---

*) Das Arsenik, seine Erkennung etc. von Dr. A. Duflos und A. G. Hirsch. 1842.

Aus diesen Versuchen scheint nun hervorzugehen, dass das Arsen, ist es längere Zeit hindurch in kleineren Gaben gereicht worden, in die Knochen überzugehen vermag, aber eben so wieder entfernt wird, und nach einiger Zeit wieder gänzlich verschwindet, und es scheint diess mit dem Antimon derselbe Fall zu sein.

Es scheinen ferner die Knochen ähnliche Substanzen langsamer als die übrigen Theile des Körpers aufzunehmen, was auf einen Stoffwechsel deutet, der entweder nur in geringen Quantitäten vor sich geht, so dass die ersten Antheile von Arsen, wegen ihrer ausserordentlich geringen Menge, nicht nachweisbar sind, oder auf einen solchen, bei welchen in den Körper gebrachte Substanzen erst einen längeren Weg, oder verschiedene Zustände zu durchlaufen haben, ehe sie zu den Knochen gelangen.

Wird, was ich übrigens bezweifle, in der Folge hergestellt, dass Knochen mancher Individuen im normalen Zustande Arsen enthalten, ohne dass es absichtlich in den Körper gebracht worden ist, so kann keine andere Ansicht, als die *Lehmann's*, zur Erklärung zu Hülfe genommen werden, und man muss annehmen, dass solche das Arsen in einer Form oder Verbindung zu sich genommen haben, in welcher es sich theils dem Organismus und speciell den Knochen, leichter assimilirt, theils aber auch, dass seine ausserordentlich kleine Mengen vielleicht die Schuld getragen haben, dass der Organismus dasselbe nicht sogleich mit Heftigkeit auszustossen bemüht gewesen ist.

K a l i.

Ich habe in den Knochen keine Kaliverbindung auffinden können, und es ist mir auch nicht bekannt, dass diess von Jemand anderem geschehen ist. Da das Kali, besonders als Chlorkalium, ziemlich häufig in den thierischen Flüssigkeiten verbreitet ist, neben dem Chlornatrium vorkömmt, und dasselbe bisweilen zu vertreten scheint, ist diess eigenthümlich. Indessen war es mir, wie erwähnt, nicht möglich, weder durch Reagentien, noch

durch die sehr empfindliche Wasserstoffgasprobe eine Spur von Kali aufzufinden.

Thonerde.

Nur *Fourcroy* und *Vouquelin* haben in den Ochsenknochen Thonerde gefunden, sonst kein Beobachter. In den Knochen warmblütiger Thiere scheint auch keine Spur dieses Körpers vorzukommen, in den Fischknochen hingegen findet sich solcher bisweilen. Die Thonerde, die man in den fossilen Knochen findet, ist wohl erst später in dieselben gekommen, und nicht zu den Substanzen zu zählen, aus welchen ursprünglich die Knochen vorweltlicher Thiere bestanden haben.

Fett.

Bei allen Analysen, welche ich mit Knochen angestellt habe, und die ich in dem Folgenden angeben werde, habe ich das in denselben gefundene Fett mit unter den Bestandtheilen derselben angeführt. Es bedarf diess vielleicht einer Entschuldigung, da solches bisher nur von wenigen Beobachtern geschehen ist. Aber ich halte das Fett für einen integrirenden Bestandtheil der Knochen, und sehr einfach aus dem Grunde, weil es in allen und jeden Knochen gefunden wird.

*Lehmann**) neigt sich vorzugsweise zu der Ansicht, dass das Fett zu physischen Zwecken im Körper existire. Ich will keineswegs in Abrede stellen, dass das Fett im Organismus überhaupt, auch eine physiologisch chemische Bedeutung hat, ja ich bin sogar hiervon vollkommen überzeugt. In Betreff der Knochen aber muss ich ganz der Meinung *Lehmann's* beitreten, die, wie er sich ausgesprochen hat, dahin geht, dass dasselbe dazu diene, die Knochen »geschmeidiger« zu machen, und gewiss bedarf die Masse der Knochen, deren überwiegender Bestandtheil erdige Substanz ist, einer solchen Vermittlung.

*) Lehrbuch der physiologischen Chemie v. Lehmann B. I. Physiol. Verhalten der Fette. p. 256.

Schon der verschiedene Fettgehalt der Knochen, nur im Allgemeinen genommen, jener der kurzen und langen, scheint diess zu bekräftigen, indem der zähere Knochen, der tragen, stützen muss, durchschnittlich mehr Fett hat, als jener der Extremitäten.

Ich habe das Fett, welches aus den frischen Knochen, die äusserlich wohl gereinigt waren, mit Ausziehen durch Alkohol und Aether erhalten wurde, gleich gefunden mit jenem, welches ich aus dem Knochenmarke erhielt, nur war das aus dem Knochen selbst erhaltene etwas bräunlich gefärbt, woran wohl wahrscheinlich ein geringer Antheil extractiver Materien die Schuld trug. Ich habe im Markfette, sowohl, als auch im aus den Knochen erhaltenem Fette, eine sehr geringe Menge phosphorsauren und kohlensauren Kalkes gefunden, etwa 0.00045 für 1.000 Fett. Aber in Knochen, welche lange Zeit aufbewahrt worden waren, und eben so in solchem Markfette, fand sich eine grössere Menge dieser Salze, welches wahrscheinlich davon herrührt, dass sich fette Säuren gebildet hatten, die etwas Knochenerde gelöst hatten. Auch die vollkommen klare, und heiss filtrirte Aetherlösung zeigte diesen Kalkerdegehalt. In der That hatten diese Fette aber auch stets deutliche saure Reaction.

Wurde Fett frischer Knochen für sich verbrannt, so war in der wenigen zurückbleibenden Asche keine Spur von Schwefelsäure zu entdecken. Wenn aber das Fett genau mit vollkommen reinem kohlensaurem Kalke, oder kohlensaurem Kali gemengt und hierauf verbrannt wurde, zeigte sich Schwefelsäure in der Asche, die Menge der Phosphorsäure aber, herrührend von der geringen Menge in Fette gelöst enthaltenen phosphorsaurem Kalke, war nicht vermehrt. Ich glaube daher, dass das Fett einen gewissen Antheil Schwefel, aber keinen Phosphor enthält. — Dass das Fett der Knochen nicht mechanisch von der Markhöhle aus etwa durch die Markkanälchen in die Knochen eingedrungen ist, sondern auch unabhängig von der Markhöhle in den Knochen auftritt, erhellt aus dem Humerus der Vögel, welcher grösstentheils vollkommen markfrei ist, stets aber eine gewisse Menge Fettes enthält, wenn dieselbe auch etwas geringer, als die der anderen Knochen erscheint.

Es sind im gegenwärtigen Augenblicke grosse Autoritäten mit Untersuchungen über die Fette beschäftigt, welche bald näheren Aufschluss über diese Reihe von Substanzen geben werden, und ich habe es deshalb für unnöthig gehalten, weitere Versuche in diesem Betrachte anzustellen, besonders da das Fett doch immer wohl kein Hauptbestandtheil der Knochen ist, gehört es gleichwohl zur Zusammensetzung derselben.

Milchsäure.

Ich habe in frischen Knochen von Menschen und Säugethieren keine Milchsäure auffinden können, wenn ich den alkoholischen Auszug der Knochen mit Zinkoxyd behandelte und unter das Mikroskop nahm. *Berzelius* aber hat vorzugsweise in den Flüssigkeiten des Fleisches diese Säure gefunden, und da diesen sehr ähnliche Substanzen, extractive Materien, in den feinen Gefässen des Knochens vorkommen, so dürfte man solche auch wohl hier vermuthen. Aber die geringe Menge des Extractivstoffes selbst, und die hierdurch bedingte, noch unbedeutendere der fraglichen Säure, mag hier die Schuld des nicht Auffindens tragen.

Ich will nun kurz die Untersuchungsweise angeben, welche ich bei den nachfolgenden Analysen eingeschlagen habe.

Es wurde bei allen Knochen, so viel nur immer thunlich, nur der compacte Theil derselben in Untersuchung genommen, und je nach der Grösse derselben die spongiöse Substanz entweder durch scharfe Meisel, oder mit dem Messer von denselben getrennt. Dasselbe geschah mit der Knochenhaut und dem äusserlich anhängenden Fette. Hierauf wurden dieselben im Porzellanmörser zu kleinen Stücken zerstossen, wobei stärkere Knochen vorher mit der Säge zerkleinert worden waren. Die Knochen wurden jetzt im Oelbade zwischen + 115 — 120° R. so lange getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, welches meist in 3 — 4 Stunden der Fall war, und hierauf schnell in verschiedenen Parthien gewogen.

Es wurden hierauf die einzelnen gewogenen Mengen mit Aether erschöpft, der Aetherauszug auf einem tarirten Glasschälchen verdunstet, und so die Menge des Fettes bestimmt.

Eine Parthie der so entfetteten Knochen wurde zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet. Da die Entwickelung der Kohlensäure bei den Knochen nicht so heftig von statten geht, war es nicht nöthig, hierbei den gewöhnlichen Apparat anzuwenden, bei welchem eine mit Säure gefüllte Glasröhre in einem grösseren Gefässe befindlich ist, und wobei die Gasentwickelung erst in Gang gesetzt werden kann, wenn der Apparat schon geschlossen ist. Es genügte, Röhren anzuwenden, die mit der zur Zersetzung hinlänglichen Menge Salzsäure gefüllt waren, und welche durch einen Kork geschlossen wurden, in welchem eine mit Chlorcalcium gefüllte weitere kleinere Röhre eingepasst war. Nachdem dieser kleine Apparat genau tarirt worden war, wurde die gewogene Menge der Knochen in denselben gebracht, schnell geschlossen, und nachdem sich Alles gelöst hatte, zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure gelinde erwärmt, und hierauf durch Wägen des Apparates die Menge der Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt.

Eine weitere Menge der gewogenen Knochen wurde geglüht, bis sie vollkommen weiss erschienen, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, wieder schwach geglüht und gewogen. Ich habe mich zum Glühen der Knochen eines kleinen Thonofens bedient, und die Knochen selbst in nur leicht bedeckten kleinen Porzellantiegeln direct in die Kohlen gestellt. Es war, wenn das Glühen nicht zu lange fortgesetzt wurde, nur sehr selten eine Gewichtszunahme der Substanz nach dem Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak zu bemerken, und ich glaube, dass die mehr oder weniger mit Kohlensäure geschwängerte Atmosphäre des inneren Ofenraumes hievon die Ursache ist.

Es wurde das Gewicht des Glührückstandes bemerkt, derselbe in Salpetersäure gelöst, nahe mit Ammoniak gesättigt, und durch essigsaures Blei die Phosphorsäure gefällt. Das überschüssige Blei wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, filtrirt, das Schwefelblei mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ge-

waschen, das Filtrat erwärmt, und hierauf mit kleesaurem Ammoniak die Kalkerde ausgefällt.

Bei einem Theile der Analysen wurde die Talkerde dadurch bestimmt, dass die von der Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene verdampft, geglüht und hierauf mit Wasser ausgezogen wurde, wodurch die Talkerde zurückblieb. Bei weitem der grössere Theil der Analysen aber wurde so durchgeführt, dass, nach Fällung der Kalkerde, die Talkerde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak niedergeschlagen und sogleich als phosphorsaure Talkerde bestimmt wurde. Diese Methode ist nicht so genau, als die vorhergehende, allein abgesehen davon, dass sie bei weitem weniger zeitraubend ist, tritt auch die sehr geringe Menge der Talkerde in den Knochen störend bei der ersteren Verfahrungsweise auf, indem man beim Abdampfen, Glühen u. s. w. auch immer kleinen Verlusten möglicherweise ausgesetzt ist.

Die vorher durch Glühen des kleesauren Kalkes erhaltene Menge kohlensauren Kalkes wurde als reine Kalkerde berechnet, von derselben eine für die durch den directen Versuch gefundene Quantität Kohlensäure nöthige Menge abgezogen, und der Rest als phosphorsaure Kalkerde ($\dot{C}a^3\ddot{P}^1$) berechnet.

Zur Bestimmung des Natron und des Chlornatriums wurden wieder frische Mengen in Behandlung genommen. Der geglühte Knochen wurde mit Wasser ausgelaugt, der Auszug verdampft, schwach geglüht, und das kohlensaure Natron auf Natron berechnet. Das Chlornatrium suchte ich aus einer weiteren Menge ebenfalls geglühter und mit Wasser ausgelaugter Knochen zu bestimmen, indem mit salpetersaurem Silber gefällt, und aus dem erhaltenen Niederschlage von Chlorsilber die Menge des Chlornatriums berechnet wurde. Wenn aber nicht grosse Mengen von Knochen zu Gebot standen, haben die so erhaltenen Resultate wenig Werth, da die Menge des Chlornatriums stets nur sehr unbedeutend ist und durchschnittlich kaum $^1/_5$ der Salze des Wasserauszuges beträgt. Es ist diess deshalb nur bei wenigen Analysen geschehen, und der Wasserauszug der geglühten Knochen stets zusammen berechnet und mit „Salze“ bezeichnet worden.

Der Verlust, der bei diesem Verfahren erhalten wurde, wurde als Knorpelsubstanz angegeben, zu welcher übrigens auch die Gefässe des Knochens zu rechnen sind.

Es braucht wohl nicht bemerkt zu werden, dass stets mehrere Analysen zu gleicher Zeit angefangen und beendet wurden, was bei dem ziemlich einfachen Gange der Untersuchung leicht geschehen konnte. Ich habe mich vom Spätsommer 1841 an bis jetzt (März 1844), ohne von anderen Berufsgeschäften in Anspruch genommen zu seyn, allein mit diesen Untersuchungen über Knochen beschäftigt, denn eine Reihe von Analysen über Gebirgsarten, die 1842 im Journal f. p. Chemie erschien, war schon früher vollendet und wurde nur verspätet eingesendet; dasselbe war auch zum grossen Theile der Fall mit einer Arbeit über Conkretionen in *Simon's* Beiträgen zur phys. und path. Chemie, welche auch meist schon früher vollendet war und nur zusammengestellt zu werden brauchte. So war es wohl möglich, diese nicht unbedeutende Anzahl von Untersuchungen durchzuführen, besonders wenn man bedenkt, dass bei Arbeiten, welche sich, wie eben diese, so oft wiederholen, man bald eine Fertigkeit und Uebung erreicht, welche es möglich macht, schnell zu arbeiten, ohne zu übereilen. Der freundlichen Beihülfe des Herrn Dr. *F. Braun* während der Sommermonate 1842 habe ich bereits im Eingange erwähnt.

Säugethiere.

Es folgen nun die Analysen der Knochen, welche ich angestellt habe, und nach ihrer Aufführung werde ich ähnliche Arbeiten anderer Beobachter folgen lassen, schlüsslich aber, nach jeder Thierklasse, die Resultate, welche aus diesen Arbeiten zu ziehen seyn werden.

Trotz den Lücken, welche sich aus Mangel an Material öfters ergaben, glaube ich doch, dass es nicht ganz ohne Nutzen seyn wird, so viel es möglich ist, einem bestimmten Systeme zu folgen, und ich habe daher bei der folgenden Zusammenstellung *Schubert's* Naturgeschichte*) als Leitfaden angenommen, welcher Gelehrte nach dem Systeme von *Cuvier* mit Abänderungen von *Wiegmann* gearbeitet hat.

Durch meine Schuld eingeschlichene Fehler mögen Zoologen entschuldigen.

Säugethiere.

Ordnung I.

Zahnlückige. Edentates.

1.

Dasypus niger. Gemeines Gürtelthier.

Es stand mir blos der aus Schuppen bestehende Knochenpanzer des Thieres zu Gebot. Die von einzelnen Borsten und der Hornsubstanz gereinigten Knochenplättchen unweit des

*) Die Geschichte der Natur von Dr. G. H. v. Schubert. Erlangen bei Palm und Enke. 1837.

des Halses, des Gürtels und des Schweifes hatten nicht ganz dieselbe Zusammensetzung.

Es wurden erhalten:

	Knochenplättchen aus der Gegend des Halses,	des Gürtels,	des Schweifes.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	53.45	50.92	55.43
Kohlensaure Kalkerde .	6.73	6.63	6.99
Phosphorsaure Talkerde .	1.30	1.23	1.07
Salze	0.89	0.95	0.92
Knorpelsubstanz . .	34.63	36.77	32.81
Fett	3.00	3.50	2.78
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	37.63	40.27	35.59
Anorganische Substanz .	62.37	59.73	64.41
	100.00	100.00	100.00

Von der zweiten Ordnung der Säugethiere, der der Beutelthiere, habe ich nicht einen einzigen Repräsentanten erhalten können.

Ordnung III.

Nagethiere. Glires.

2.

Sciurus vulgaris. (mas.) Gemeines Eichhorn. (alt.)

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	57.03	55.27
Kohlensaure Kalkerde .	10.45	10.50
Phosphorsaure Talkerde .	1.36	1.32
Salze	0.90	0.91
Knorpel	29.46	31.21
Fett	0.80	0.79
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	30.26	32.00
Anorganische Substanz .	69.74	68.00
	100.00	100.00

3.

Mus musculus (mas.) Hausmaus (jung).

	Femur u. Tibia zusammen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	50.31
Kohlensaure Kalkerde	9.62
Phosphorsaure Talkerde	1.10
Salze	0.83
Knorpelsubstanz	36.84
Fett	1.30
	100.00
Organische Substanz	38.14
Anorganische Substanz	61.86
	100.00

4.

Mus rattus (mas.) Hausratte (alt).

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.38
Kohlensaure Kalkerde	6.72
Phosphorsaure Talkerde	1.91
Salze	0.91
Knorpelsubstanz	28.98
Fett	1.10
	100.00
Organische Substanz	30.08
Anorganische Substanz	69.92
	100.00

5.

Cricetus vulgaris (fem.) Hamster (alt).

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.45	56.99
Kohlensaure Kalkerde	9.07	9.32
Phosphorsaure Talkerde	0.99	1.00

	Femur.	Humerus.
Salze	0.82	0.80
Knorpel	29.60	30.86
Fett	1.07	1.03
	100.00	100.00
Organische Substanz .	30.67	31.89
Anorganische Substanz .	69.33	68.11
	100.00	100.00

6.

Lepus timidus. Gemeiner Hase.
(Etwa 3 Wochen alter Fötus.)

	Femur, Tibia, Humerus zusammen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	58.77
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.01
Phosphorsaure Talkerde . .	2.43
Salze	0.50
Knorpelsubstanz	30.99
Fett	0.30
	100.00
Organische Substanz . . .	31.29
Anorganische Substanz . . .	68.71
	100.00

7.

Lepus timidus. Jung, etwa 8 Wochen alt.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	53.27
Kohlensaure Kalkerde .	8.04
Phosphorsaure Talkerde .	1.84
Salze	1.23
Knorpelsubstanz . .	34.62
Fett	1.00
	100.00
Organische Substanz . .	35.62
Anorganische Substanz .	64.38
	100.00

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Ulna.
Organische Substanz . .	27.07	30.12	28.30	29.88
Anorganische Substanz .	72.93	69.88	71.70	70.12
	100,00	100.00	100.00	100.00

	Os occipitis.	Costa.	Vertebrae.	Os ilii.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.24	55.27	49.52	53.89
Kohlensaure Kalkerde .	10.39	9.90	8.90	9.33
Phosphorsaure Talkerde .	1.12	0.93	0.90	1.03
Salze	1.14	0.90	1.02	0.90
Knorpelsubstanz . .	26.11	30.99	37.84	33.81
Fett	1.00	2.01	1.82	1.04
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	27.11	33.00	39.66	34.85
Anorganische Substanz .	72.89	67.00	60.34	65.15
	100.00	100.00	100.00	100.00

Ordnung IV.

Wiederkäuer. Ruminantia.

13.

Cervus capreolus. (mas.) Reh. (2jährig.)

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	61.39
Kohlensaure Kalkerde . .	7.38
Phosphorsaure Talkerde .	2.27
Salze	0.50
Knorpelsubstanz . . .	27.26
Fett	1.20
	100.00
Organische Substanz . .	28.46
Anorganische Substanz . .	71.54
	100.00

14.

Cervus capreolus. (fem.) (3jährig.)
Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.	Vertebrae.	Costa.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.86	57.79	41.36	40.87
Kohlensaure Kalkerde .	7.39	7.26	5.05	5.06
Phosphorsaure Talkerde .	1.02	1.02	0.91	0.92
Salze	0.74	0.61	0.42	0.40
Knorpelsubstanz . .	29.99	32.35	25.06	51.65
Fett	1.00	0.97	1.20	1.10
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	30.99	33.32	52.26	52.75
Anorganische Substanz .	69.01	66.68	47.74	47.25
	100.00	100.00	100.00	100.00

15.

Cervus capreolus. (mas.) (3 bis 4jährig.)
Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	58.57	57.20	57.34
Kohlensaure Kalkerde . .	7.91	7.90	7.40
Phosphorsaure Talkerde . .	1.52	1.61	1.53
Salze	0.77	0.74	0.73
Knorpelsubstanz	30.33	31.65	31.92
Fett	1.00	0.90	1.08
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	31.23	32.55	33.00
Anorganische Substanz . .	68.77	67.45	67.00
	100.00	100.00	100.00

	Os occipitis.	Geweih.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	57.54	55.80
Kohlensaure Kalkerde . .	7.38	7.04
Phosphorsaure Talkerde . .	1.72	1.19
Salze	0.80	0.69

	Os occipitis.	Geweih.
Knorpelsubstanz	31.36	34.37
Fett	1.20	0.91
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	32.56	35.28
Anorganische Substanz . .	67.44	64.72
	100.00	100.00

16.

Cervus capreolus.

Frisch aufgesetzter, noch mit dem sogenannten Baste bedeckter Geweihknochen, eines 3 bis 4jährigen Thieres.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium . .	37.59
Kohlensaure Kalkerde .	4.22
Phosphorsaure Talkerde .	1.37
Salze	1.24
Knorpelsubstanz . .	57.82
Fett	0.76
	100.00
Organische Substanz .	58.58
Anorganische Substanz .	41.42
	100.00

Die durch Wasser ausziehbaren Salze bestanden grösstentheils aus Chlornatrium. Fluor war vorhanden, doch schien es fast noch weniger, als gewöhnlich in frischen Knochen gefunden wird.

17.

Cervus Elaphus. (mas.) Edelhirsch. (6jährig.)

Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	59.10	58.16
Kohlensaure Kalkerde . . .	8.92	8.21
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.00
Salze	1.02	0.90

	Femur.	Humerus.
Knorpelsubstanz	28.95	30.80
Fett	1.01	0.93
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	29.96	31.73
Anorganische Substanz . . .	70.04	68.27
	100.00	100.00

18.

Cervus Alces. Elennthier.

Der Knochen war, jedoch mit der Haut bedeckt, lange Zeit hindurch, jedenfalls 50—60 Jahre, aufbewahrt worden.

	Metacarpus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	61.66
Kohlensaure Kalkerde . .	8.14
Phosphorsaure Talkerde . .	1.12
Salze	0.85
Knorpelsubstanz . . .	27.23
Fett	1.00
	100.00
Organische Substanz . .	28.23
Anorganische Substanz . .	71.77
	100.00

19.

Ovis Aries. (mas.) Gemeines Schaf. (4jährig.)

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	55.94
Kohlensaure Kalkerde .	12.18
Phosphorsaure Talkerde .	1.00
Salze	0.50
Knorpelsubstanz . .	29.68
Fett	0.70
	100.00

	Femur.
Organische Substanz	30.38
Anorganische Substanz	69.62
	100.00

20.

Ovis Aries. (mas.) (alt.)

Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.	Os occip.	Hornzapfen.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	52.55	52.73	51.72	47.69
Kohlensaure Kalkerde	12.33	12.31	12.00	10.94
Phosphorsaure Talkerde	1.20	1.11	1.09	1.07
Salze	0.93	0.89	0.91	0.87
Knorpelsubstanz	31.26	31.32	31.64	37.53
Fett	1.73	1.64	2.64	1.90
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	32.99	32.96	34.28	39.43
Anorganische Substanz	67.01	67.04	65.72	60.57
	100.00	100.00	100.00	100.00

21.

Capra Hircus. (mas.) Bock. (alt.)

Frischer Knochen.

	Os occipitis.	Hornzapfen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	47.07	53.15
Kohlensaure Kalkerde	9.09	8.04
Phosphorsaure Talkerde	1.59	1.32
Salze	1.02	0.99
Knorpelsubstanz	39.58	35.20
Fett	1.65	1.30
	100.00	100.00
Organische Substanz	41.23	36.50
Anorganische Substanz	58.77	63.50
	100.00	100.00

22.

Bos Taurus. Ochse.

Fötus von 11 Wochen.

Die Apophysen bestanden aus Knorpel, während die Diaphysen schon verknöchert erschienen. Die Mutter war getödtet worden, weil sie krank war. Die Section ergab Herzwassersucht.

	Diaphysen sämmtl. Röhrenknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium Kohlensaure Kalkerde	58.94
Phosphorsaure Talkerde	1.30
Salze	2.31
Knorpelsubstanz	37.45
	100.00
Organische Substanz	37.45
Anorganische Substanz	62.55
	100.00

23.

Bos taurus. (fem.)

Das so eben erwähnte Thier, aus welchem der Fötus genommen worden war. Die Knochen waren, wie die Analyse zeigt, von vollkommen normaler Zusammensetzung, mit Ausnahme des auffallend geringen Fettgehaltes.

	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57.76
Kohlensaure Kalkerde	9.37
Phosphorsaure Talkerde	1.73
Salze	0.90
Knorpelsubstanz	29.85
Fett	0.39
	100.00
Organische Substanz	30.24
Anorganische Substanz	69.76
	100.00

24.

Bos taurus. (fem.) (3 Wochen alt.)
Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.22
Kohlensaure Kalkerde	5.65
Phosphorsaure Talkerde	2.80
Salze	0.92
Knorpelsubstanz	30.11
Fett	1.30
	100.00
Organische Substanz	21.41
Anorganische Substanz	68.59
	100.00

25.

Bos taurus. Castrat. (3jährig.)

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	55.65
Kohlensaure Kalkerde	12.55
Phosphorsaure Talkerde	2.32
Salze	0.81
Knorpelsubstanz	26.80
Fett	1.87
	100.00
Organische Substanz	28.67
Anorganische Substanz	71.33
	100.00

26.

Bos taurus. Zuchtstier. (4 Jahre alt.)
Frischer Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Os occip.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	54.07	54.03	54.00	52.51
Kohlensaure Kalkerde	12.71	11.99	12.09	11.14

	Humerus u. Tibia.
Organische Substanz . . .	36.26
Anorganische Substanz . . .	63.74
	100.00

31.

Sus. Castrat. Hausschwein (3 Jahre alt).

Frischer Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	61.37	61.14	61.27
Kohlensaure Kalkerde .	8.22	8.10	7.99
Phosphorsaure Talkerde .	0.97	0.80	0.88
Salze	0.52	0.40	0.60
Knorpelsubstanz . .	27.70	28.37	28.09
Fett	1.22	1.19	1.17
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	28.82	29.56	29.26
Anorganische Substanz .	71.08	70.44	70.74
	100.00	100.00	100.00

32.

Sus scrofa. (mas.) Wildschwein (3 Jahre alt).

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	58.88
Kohlensaure Kalkerde .	9.02
Phosphorsaure Talkerde .	1.17
Salze	0.92
Knorpelsubstanz . . .	28.00
Fett	2.01
	100.00
Organische Substanz . .	30.01
Anorganische Substanz .	69.99
	100.00

	Femur.	Tibia.	Fibula.
Salze	0.40	0.30	0.40
Knorpelsubstanz . . .	27.98	28.90	28.18
Fett	4.21	4.10	4.41
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	32.19	33.00	35.32
Anorganische Substanz . .	67.81	67.00	64.68
	100.00	100.00	100.00

29.

Equus caballus. Castrat. (6 Jahre alt).

Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	54.37	52.86
Kohlensaure Kalkerde . . .	12.00	12.07
Phosphorsaure Talkerde . .	1.83	1.75
Salze	0.70	0.71
Knorpelsubstanz	27.99	29.70
Fett	3.11	2.91
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	31.10	32.61
Anorganische Substanz . .	68.90	67.39
	100.00	100.00

30.

Equus caballus. (Fötus, beiläufig 3 Monate alt.)

Die Frucht hatte etwa 1 ½ Jahr in Weingeist gelegen.

	Humerus u. Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	60.51
Kohlensaure Kalkerde . . .	1.83
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.40
Salze	Spur
Knorpelsubstanz	36.26
Fett	— —
	100.00

	Os occipitis.	Unterkiefer.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.77	54.11
Kohlensaure Kalkerde	7.23	7.20
Phosphorsaure Talkerde	1.18	0.93
Salze	1.43	1.22
Knorpelsubstanz	30.11	35.24
Fett	1.28	1.30
	100.00	100.00
Organische Substanz	31.39	36.54
Anorganische Substanz	68.61	63.46
	100.00	100.00

Ordnung VIII.

Krallenfüsser. Falculata.

35.

Lutra vulgaris. (mas.) Fischotter (alt).

Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.09	57.34
Kohlensaure Kalkerde	9.02	9.00
Phosphorsaure Talkerde	1.07	1.08
Salze	0.93	0.87
Knorpelsubstanz	28.34	30.01
Fett	1.55	1.70
	100.00	100.00
Organische Substanz	29.89	31.71
Anorganische Substanz	70.11	68.29
	100.00	100.00

36.

Mustela foina. (mas.) Hausmarder (alt).

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.62
Kohlensaure Kalkerde	8.09

	Femur.
Phosphorsaure Talkerde	1.21
Salze	0.60
Knorpelsubstanz	29.08
Fett	0.40
	100.00
Organische Substanz	29.48
Anorganische Substanz	70.52
	100.00

37.

Mustella foina. (mas., alt).

Frischer Knochen.

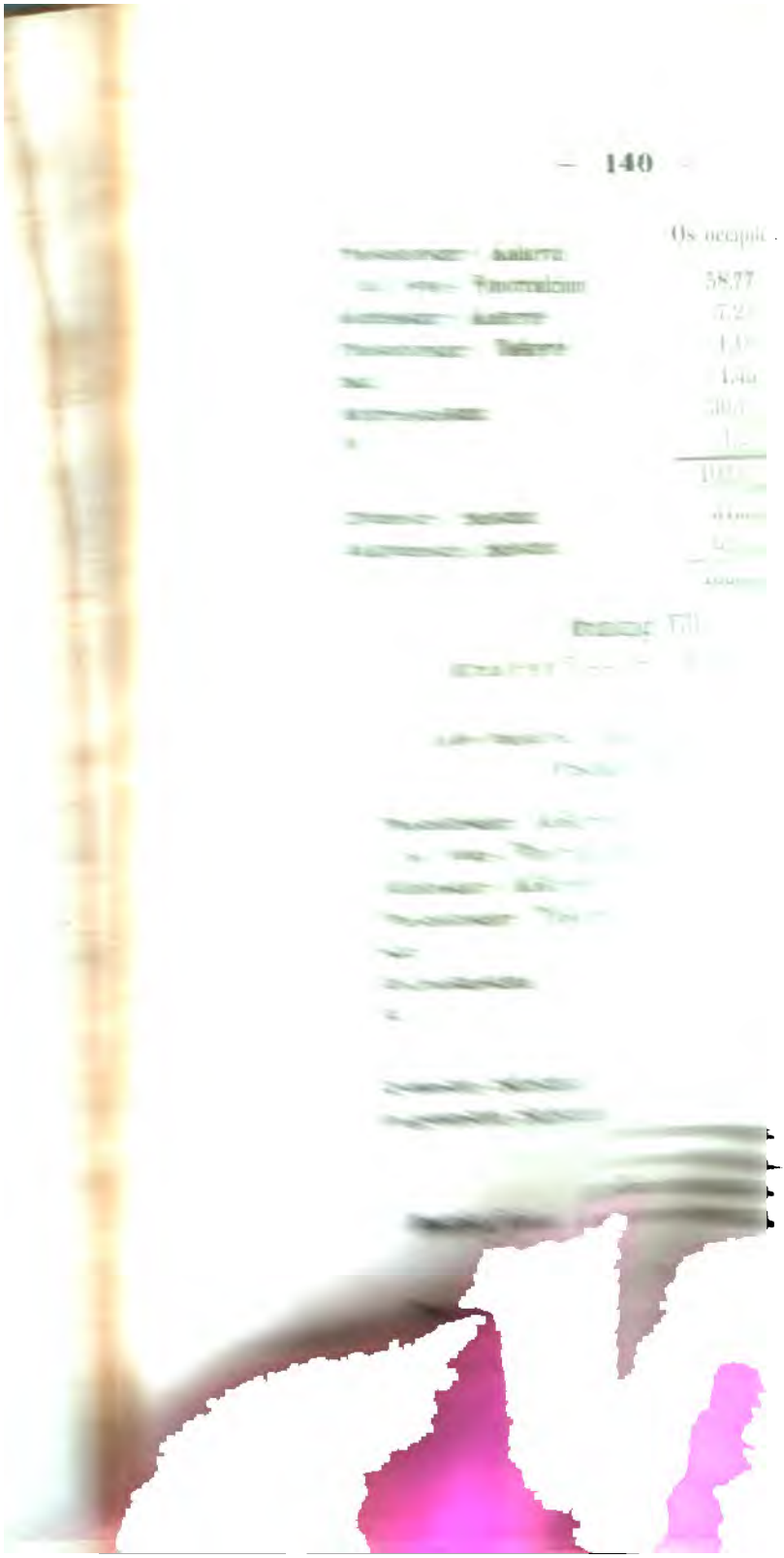
	Femur.	Humerus.	Penisknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	61.39	60.61	56.73
Kohlensaure Kalkerde	6.37	6.39	4.99
Phosphorsaure Talkerde	1.19	1.10	0.97
Salze	1.00	1.02	1.03
Knorpelsubstanz	28.92	29.88	34.56
Fett	1.13	1.00	1.72
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	30.05	30.88	36.28
Anorganische Substanz	69.95	69.12	63.72
	100.00	100.00	100.00

38.

Mustela putorius. (mas.) Iltis. (alt.)

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.78
Kohlensaure Kalkerde	7.77
Phosphorsaure Talkerde	0.93
Salze	0.74
Knorpelsubstanz	30.68
Fett	1.10
	100.00



	Femur.	Vertebrae colli.
. .	31.41	32.52
.	68.59	67.48
	100.00	100.00

) (4 Wochen alt.)

Knochen.

	Femur.	Humerus.
ium . .	48.99	48.79
. .	6.34	6.33
le . .	0.99	1.07
. . .	0.82	0.82
. . .	42.15	42.27
. . .	0.71	0.72
	100.00	100.00
z . . .	42.86	42.99
anz . .	57.14	57.01
	100.00	100.00

42.

s. (mas.) (3 bis 4jährig.)

Frischer Knochen.

	Femur.
ure Kalkerde	
s Fluorcalcium	56.41
e Kalkerde .	9.95
rsaure Talkerde .	1.46
. . . .	0.34
isubstanz . .	31.54
. . . .	0.30
	100.00
ische Substanz .	31.84
nische Substanz .	68.16
	100.00

43.

Felis catus. (fem.) (jedenfalls über 6 Jahre alt.)

Frischer Knochen.

	Femur.	Humerus.	Vertebrae.	Os occip.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.00	59.30	48.01	51.70
Kohlensaure Kalkerde	10.72	10.69	8.44	10.13
Phosphorsaure Talkerde	1.51	1.70	0.97	1.07
Salze . . .	0.39	0.40	0.39	0.37
Knorpelsubstanz .	27.67	27.21	40.79	35.83
Fett . . .	0.71	0.70	1.40	0.90
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	28.38	27.91	42.19	36.73
Anorganische Substanz	71.62	72.09	57.81	63.27
	100.00	100.00	100.00	100.00

44.

Felis catus. (mas.) Wilde Katze.

Exemplar von ausgezeichneter Grösse. Alter unbekannt, jedenfalls aber mehrere Jahre alt. Die Knochen frisch zur Analyse verwendet.

	Femur.	Humerus.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	63.00	62.45	62.45
Kohlensaure Kalkerde . .	7.83	7.94	7.88
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.10	1.03
Salze	0.40	0.41	0.41
Knorpelsubstanz . . .	27.00	27.50	27.50
Fett	0.77	0.60	0.60
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	27.77	28.10	28.23
Anorganische Substanz . .	72.23	71.90	71.77
	100.00	100.00	100.00

	Ulna.	Costa.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	62.36	51.17	43.75
Kohlensaure Kalkerde . .	7.30	5.09	5.00

	Ulna.	Costa.	Vertebrae.
Phosphorsaure Talkerde . .	0.90	0.90	0.85
Salze	0.43	0.42	0.40
Knorpelsubstanz . . .	28.19	41.22	48.10
Fett	0.82	1.20	1.90
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	29.01	42.42	50.00
Anorganische Substanz . .	70.99	57.58	50.00
	100.00	100.00	100.00

45.

Felis Leo. Löwe. (Geschlecht, Alter unbekannt.)
Die Knochen längere, mir unbekannte Zeit gelegen.

	Costa.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	54.42
Kohlensaure Kalkerde . .	1.82
Phosphorsaure Talkerde .	0.97
Salze	0.73
Knorpelsubstanz . . .	41.43
Fett	0.63
	100.00
Organische Substanz . .	42.06
Anorganische Substanz . .	57.94
	100.00

46.

Canis domesticus. Hund. (Hühnerhund.)

	Mehrere Femora neugeborner Thiere.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	45.29
Kohlensaure Kalkerde . . .	6.40
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.80
Salze	0.50
Knorpelsubstanz	44.80
Fett	1.21
	100.00

Mehrere Femora neugeborner Thiere.

Organische Substanz . . .	46.01
Anorganische Substanz . . .	53.99
	100.00

Knochen von Thieren desselben Wurfes, die 6 Wochen alt waren, ergaben:

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	52.04	51.43
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.32	7.30
Phosphorsaure Talkerde . .	2.16	2.08
Salze	0.51	0.60
Knorpelsubstanz	36.77	37.39
Fett	1.20	1.20
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	37.97	38.59
Anorganische Substanz . .	62.03	61.41
	100.00	100.00

47.

Canis domesticus. (mas.) Spitzhund.

Das Thier, von welchem die Knochen genommen worden waren, war, als der Hundswuth verdächtig, getödtet worden, und es waren allerdings alle Anzeichen dieser Krankheit vorhanden. Da die Analyse ein ganz normales Verhältniss aller Bestandtheile ergab, habe ich, eben so wie in einem früheren Falle, keinen Anstand genommen, selbe hier anzuführen.

Es wurde erhalten:

	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	59.52
Kohlensaure Kalkerde . .	5.84
Phosphorsaure Talkerde .	2.34
Salze	0.92
Knorpelsubstanz . . .	29.74
Fett	1.64
	100.00

	Tibia.
Organische Substanz . .	31.38
Anorganische Substanz . .	68.62
	100.00

48.

Canis domesticus. (fem.) Kleine englische Dogge. Drei bis vier Jahre alt. Die Knochen frisch zur Analyse genommen.

	Femur.	Humerus.	Costae ver.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	51.63	50.78	49.49
Kohlensaure Kalkerde .	12.63	12.07	12.58
Phosphorsaure Talkerde .	1.74	1.74	1.72
Salze	0.52	0.60	0.50
Knorpelsubstanz . .	32.34	33.72	34.58
Fett	1.14	1.09	1.13
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	33.48	34.81	35.71
Anorganische Substanz .	66.52	65.19	64.29
	100.00	100.00	100.00

	Os ilii.	Verteb. colli.	Vert. lumb.	Vert. caud.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	51.53	49.54	49.31	49.32
Kohlensaure Kalkerde .	12.91	12.51	12.41	12.59
Phosphorsaure Talkerde	1.69	1.70	1.70	1.60
Salze	0.51	0.50	0.50	0.51
Knorpelsubstanz .	32.30	34.65	34.97	34.88
Fett	1.06	1.10	1.11	1.10
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	33.36	35.75	36.08	35.98
Anorganische Substanz	66.64	64.25	63.92	64.02
	100.00	100.00	100.00	100.00

49.

Canis domesticus. Castrat. Sehr grosser Fanghund. (16 Jahre alt.) Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Verteb.	Costa.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.24	53.45	57.33	46.86	48.68

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Verteb.	Costa.
Kohlensaure Kalkerde .	9.63	8.08	8.99	6.89	7.00
Phosphorsaure Talkerde	1.11	1.10	1.12	1.05	0.97
Salze . . .	0.62	0.57	0.61	0.50	0.60
Knorpelsubstanz .	28.49	35.88	31.05	42.89	41.35
Fett	0.91	0.92	0.90	1.81	1.40
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	29.40	36.80	31.95	44.70	42.75
Anorganische Substanz	70.60	63.20	68.05	55.30	57.25
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

50.

Canis Vulpes. (fem.) Fuchs. (Etwa 2 Monate alt.)
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	52.57	52.03
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.20	7.10
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.11	1.30
Salze	0.81	0.80
Knorpelsubstanz	37.12	37.47
Fett	1.20	1.30
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	38.32	38.77
Anorganische Substanz . . .	61.68	61.23
	100.00	100.00

51.

Canis Vulpes. (mas.) Ein Jahr alt.
Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	51.66
Kohlensaure Kalkerde . . .	9.44
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00
Salze	0.40
Knorpelsubstanz	35.70
Fett	1.80
	100.00

	Femur.
Organische Substanz . . .	37.50
Anorganische Substanz . . .	62.50
	100.00

52.

Canis Vulpes. (mas.) alt.

	Femur.	Tibia.	Humer.	Verteb.	Os occip.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	62.29	60.66	60.81	56.97	57.50
Kohlensaure Kalkerde .	6.80	6.72	6.09	6.01	6.24
Phosphorsaure Talkerde	1.31	1.30	1.17	1.00	1.03
Salze . . .	0.52	0.50	0.43	0.46	0.50
Knorpelsubstanz . .	28.27	29.89	30.72	34.17	33.74
Fett	0.81	0.93	0.78	1.39	0.99
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	29.08	30.82	31.50	35.56	34.73
Anorganische Substanz .	70.92	69.18	68.50	64.44	65.27
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

53.

Canis Lupus. Wolf. (Alter unbekannt, jedenfalls mehrere Jahre alt.)
Von einem etwa 10 Jahre lang aufbewahrten Skelet.

	Femur.	Humerus.	Costa.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57.87	55.36	51.76	48.72
Kohlensaure Kalkerde	11.09	11.76	10.90	10.03
Phosphorsaure Talkerde	1.13	1.07	1.00	0.88
Salze . . .	1.02	0.99	0.90	0.91
Knorpelsubstanz .	27.44	29.51	33.78	37.53
Fett . . .	1.45	1.31	1.66	1.93
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	28.89	30.82	35.44	39.46
Anorganische Substanz	71.11	69.18	64.56	60.54
	100.00	100.00	100.00	100.00

54.

Ursus Meles. (mas.) Dachs. (Etwa zweijährig.)
Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	66.99
Kohlensaure Kalkerde	3.10
Phosphorsaure Talkerde	1.20
Salze	0.75
Knorpelsubstanz	25.16
Fett	2.80
	100.00
Organische Substanz	27.96
Anorganische Substanz	72.04
	100.00

55.

Ursus Arctos. Brauner Landbär.
Die Knochen längere Zeit aufbewahrt.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	61.28	61.64
Kohlensaure Kalkerde	5.93	5.89
Phosphorsaure Talkerde	1.03	1.07
Salze	0.75	0.77
Knorpelsubstanz	29.67	29.54
Fett	1.34	1.09
	100.00	100.00
Organische Substanz	31.01	30.63
Anorganische Substanz	68.99	69.37
	100.00	100.00

56.

Erinaceus europaeus. (mas.) Igel (alt).
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	56.18	56.97	55.99
Kohlensaure Kalkerde	7.80	7.88	7.82

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.00	1.02
Salze	0.51	0.54	0.50
Knorpelsubstanz . . .	33.60	32.61	33.77
Fett	0.91	1.00	0.90
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	34.51	33.61	34.67
Anorganische Substanz . .	65.49	66.39	65.33
	100.00	100.00	100.00

57.

Talpa europaea. (mas.) Maulwurf.

Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	63.58	63.11
Kohlensaure Kalkerde .	4.11	5.00
Phosphorsaure Talkerde .	0.91	1.09
Salze	0.73	0.80
Knorpel	29.67	28.97
Fett	1.00	1.03
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	30.67	30.00
Anorganische Substanz .	69.33	70.00
	100.00	100.00

Ordnung IX.

Flatterfüsser. Volitantia.

58.

Vespertilio murinus. Gemeine Fledermaus. (alt.)

Die Knochen frisch.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57.45	56.90
Kohlensaure Kalkerde .	4.77	6.00
Phosphorsaure Talkerde .	1.03	1.00

	Femur	Humerus.
Salze	0.75	0.80
Knorpelsubstanz . .	34.20	34.27
Fett	1.80	1.03
	100.00	100.00
Organische Substanz .	36.00	35.30
Anorganische Substanz .	64.00	64.70
	100.00	100.00

Bei einer anderen inländischen Fledermaus, welche ich mir aber nicht zu bestimmen getraue, fand ich:

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.27	60.29
Kohlensaure Kalkerde .	7.70	7.70
Phosphorsaure Talkerde .	0.92	0.90
Salze	0.94	0.91
Knorpelsubstanz . .	29.17	29.23
Fett	1.00	0.97
	100.00	100.00
Organische Substanz .	30.17	30.20
Anorganische Substanz .	69.83	69.80
	100,00	100.00

Ordnung X.

Daumfüsser. Pollicata.

59.

Cebus Capucinus. Kapuzineraffe.

Von einem längere Zeit hindurch aufbewahrten Skelete.

	Femur.	Humerus.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	54.33	51.87	50.43
Kohlensaure Kalkerde .	7.99	7.33	6.92
Phosphorsaure Talkerde .	1.58	1.72	1.33
Salze	0.89	0.93	0.92
[illegible]pelsubstanz . . .	34.01	37.18	39.04
	100.00	100.00	100.00

	Femur.	Humerus.	Vertebrae.
Fett	1.20	0.97	1.36
Organische Substanz . .	35.21	38.15	40.40
Anorganische Substanz .	64.79	61.85	59.60
	100.00	100.00	100.00

	Costa.	Scapula.	Os ilii.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	51.54	50.24	46.63
Kohlensaure Kalkerde . .	7.00	7.31	6.03
Phosphorsaure Talkerde . .	1.15	1.20	1.07
Salze	0.87	0.91	0.90
Knorpelsubstanz	38.37	39.33	44.16
Fett	1.07	1.01	1.21
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	39.44	40.34	45.37
Anorganische Substanz . .	60.56	59.66	54.63
	100.00	100.00	100.00

60.

Mycetes Ursinus. Schwarzer Pavian.

Ebenfalls von einem längere Zeit aufbewahrten Skelete.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Ulna.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	59.39	56.88	56.77	45.22
Kohlensaure Kalkerde .	10.37	9.99	9.07	8.72
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	1.01	1.00	9.21
Salze	0.82	0.81	0.82	0.77
Knorpelsubstanz . . .	27.29	29.28	31.22	34.73
Fett	1.13	2.03	1.12	1.35
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	28.42	31.31	32.34	36.08
Anorganische Substanz .	71.58	68.69	67.66	63.92
	100.00	100.00	100.00	100.00

61.

Homo.

Fötus männlichen Geschlechtes von 6 — 7 Monaten.

Die Krankheit, in Folge welcher die Mutter starb, war nicht zu ermitteln.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit kaum nachweisbarer Spur v. Fluorcalcium	53.46	53.46	53.15
Kohlensaure Kalkerde . .	3.06	3.10	3.05
Phosphorsaure Talkerde . .	2.10	2.00	1.96
Salze	1.00	1.07	1.02
Knorpelsubstanz . . .	40.38	40.37	40.82
Fett	Spur	Spur	Spur
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	40.38	40.37	40.82
Anorganische Substanz . .	59.62	59.63	59.18
	100.00	100.00	100.00

62.

Frühgeburt, weibl. Geschlechts, von 7 Monaten.

	Ulna.	Radius.	Scapula.	Clavicula.
Phosphorsaure Kalkerde m. sehr wenig Fluorcalcium	57.63	57.67	37.13	56.95
Kohlensaure Kalkerde .	5.86	5.89	5.99	5.75
Phosphorsaure Kalkerde .	1.10	0.99	1.12	1.07
Salze	0.60	0.67	0.62	0.73
Knorpelsubstanz . .	34.78	34.08	34.32	34.54
Fett	0.63	0.50	0.82	0.96
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	35.41	34.58	35.14	35.50
Anorganische Substanz .	64.59	65.42	64.86	64.50
	100.00	100.00	100.00	100.00

Die in diesen beiden Untersuchungen durch Wasser aus der geglühten Substanz ausgezogenen Salze waren dieselben, welche aus den Knochen Erwachsener erhalten wurden. Fluor wurde in beiden Fällen, besonders bei der ersten Analyse, nur

sehr geringe Spur gefunden, indessen konnte auch nur wenig Substanz zur Probe angewendet werden.

63.

Knabe von 2 Monaten.

	Tibia.	Atlas.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57.54	56.35
Kohlensaure Kalkerde	6.02	6.07
Phosphorsaure Talkerde	1.03	1.00
Salze	0.73	1.65
Knorpelsubstanz	33.86	34.92
Fett	0.82	1.01
	100.00	100.00
Organische Substanz	34.68	35.93
Anorganische Substanz	65.32	64.07
	100.00	100.00

64.

Knabe von $^3/_4$ Jahren.

	Femur.	Humerus.	Tibia.	Radius.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	48.11	50.15	48.55	45.38
Kohlensaure Kalkerde	6.12	6.13	5.79	5.14
Phosphorsaure Talkerde	0.97	1.00	1.00	0.93
Salze	1.23	1.30	1.24	1.07
Knorpelsubstanz	41.71	39.53	41.50	45.65
Fett	1.86	1.89	1.92	1.83
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	43.57	41.42	43.42	47.48
Anorganische Substanz	56.43	58.58	56.58	52.52
	100.00	100.00	100.00	100.00

	Ulna.	Costa.	Scapula.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	48.06	42.32	42.61
Kohlensaure Kalkerde	6.20	5.00	5.08
Phosphorsaure Talkerde	1.01	0.89	0.92
Salze	1.24	1.09	1.10

	Ulna.	Costa.	Scapula.
Knorpelsubstanz . . .	41.70	48.55	48.36
Fett	1.79	2.15	1.93
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	43.49	50.70	50.29
Anorganische Substanz . .	56.51	49.30	49.71
	100.00	100.00	100.00

65.

Knabe von 5 Jahren.

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	59.96	59.74
Kohlensaure Kalkerde . .	5.91	6.00
Phosphorsaure Talkerde .	1.24	1.34
Salze	0.69	0.63
Knorpelsubstanz . . .	31.28	31.34
Fett	0.92	0.95
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	32.20	32.29
Anorganische Substanz .	67.80	67.71
	100.00	100.00

66.

Mädchen von 19 Jahren.

Das Individuum starb 13 Tage nachher, nachdem wegen Caries im Ellenbogengelenke die Amputation des Oberarmes gemacht worden war. Der Tod erfolgte unter den Zeichen der Phlebitis.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	54.78	54.84
Kohlensaure Kalkerde . .	10.90	10.82
Phosphorsaure Talkerde . .	1.34	1.26
Salze	0.83	0.79
Knorpelsubstanz . . .	31.15	31.37
Fett	1.00	0.92
	100.00	100.00

	Femur.	Humerus.
Organische Substanz . .	32.15	32.29
Anorganische Substanz . .	67.85	67.71
	100.00	100.00

67.

Weib von 25 Jahren.

Phosphorsaure Kalkerde	Femur.	Tibia.	Fibula.	Humerus.
m. etwas Fluorcalcium	57.42	57.18	57.39	58.03
Kohlensaure Kalkerde	8.92	8.93	8.92	9.04
Phosphorsaure Talkerde	1.70	1.70	1.63	1.59
Salze . . .	0.60	0.61	0.60	0.59
Knorpelsubstanz . .	29.54	29.58	29.49	29.66
Fett	1.82	2.00	1.97	1.09
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.36	31.58	31.46	30.75
Anorganische Substanz .	68.64	68.42	68.54	69.25
	100.00	100.00	100.00	100 00

Phosphorsaure Kalkerde	Ulna.	Radius.	Metacarpus.	Clavicula.
mit etwas Fluorcalcium	57.52	57.38	57.77	56.35
Kohlensaure Kalkerde	8.97	8.95	8.92	8.88
Phosphorsaure Talkerde	1.71	1.72	1.58	1.69
Salze . . .	0.67	0.63	0.61	0.59
Knorpelsubstanz .	29.14	29.43	29.23	30.66
Fett	1.99	1.89	1.89	1.83
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.13	31.32	31.12	32.49
Anorganische Substanz	68.87	68.68	68.88	67.51
	100.00	100.00	100.00	100.00

Phosphorsaure Kalkerde	Os occipitis.	Costa.	Sternum.
mit etwas Fluorcalcium	57.66	52.91	42.63
Kohlensaure Kalkerde .	8.75	8.66	7.19
Phosphorsaure Talkerde .	1.69	1.40	1.11
Salze	0.63	0.60	0.50

	Os occipitis.	Costa.	Sternum.
Knorpelsubstanz . .	29.87	33.06	46.57
Fett . . .	1.40	2.37	2.00
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.27	35.43	48.57
Anorganische Substanz .	68.73	64.57	51.43
	100.00	100.00	100.00

Phosphorsaure Kalkerde	Scapula.	Vertebrae.	Os innominatum.*)
mit etwas Fluorcalcium	54.76	44.28	49.72
Kohlensaure Kalkerde	8.58	8.00	8.08
Phosphorsaure Talkerde	1.53	1.44	1.57
Salze . . .	0.51	0.53	0.60
Knorpelsubstanz .	32.90	43.44	38.26
Fett	1.73	2.31	1.77
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	34.62	45.75	40.03
Anorganische Substanz	65.38	54.25	59.97
	100.00	100.00	100.00

68.

Mann zwischen 25—30 Jahren.

Phosphorsaure Kalkerde	Femur.	Tibia.	Humerus.
mit etwas Fluorcalcium .	59.63	58.95	59.87
Kohlensaure Kalkerde .	7.33	7.08	7.76
Phosphorsaure Talkerde .	1.32	1.30	1.09
Salze	0.69	0.70	0.72
Knorpelsubstanz . .	29.70	30.42	29.28
Fett	1.33	1.55	1.28
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	31.03	31.97	30.56
Anorganische Substanz .	68.97	68.03	69.44
	100.00	100.00	100.00

*) Durch ein Versehen steht in Simon's Beiträgen zur physiologischen und pathologischen Chemie. B. I p. 260, wo diese Analyse angeführt ist, os ilii, statt os innominatum.

	Ulna.	Os occipitis.	Costa.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	59.30	58.43	55.66
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.35	8.00	6.64
Phosphorsaures Natron . .	1.35	1.40	1.07
Salze	0.73	0.90	0.62
Knorpelsubstanz	29.98	29.92	33.97
Fett	1.29	1.35	2.04
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	31.27	31.27	36.01
Anorganische Substanz . .	38.73	68.73	63.99
	100.00	100.00	100.00

69.

Weib von 62 Jahren.

Kretin. Es hatten die Knochen bereits 4 Jahre unter der Erde gelegen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	63.17
Kohlensaure Kalkerde .	4.46
Phosphorsaure Talkerde .	1.29
Salze	0.90
Knorpelsubstanz . .	28.03
Fett	2.15
	100.00
Organische Substanz .	30.18
Anorganische Substanz .	69.82
	100.00

70.

Weib von 78 Jahren.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	57.36
Kohlensaure Kalkerde .	7.48
Phosphorsaure Talkerde .	1.10

	Femur.
Salze	0.97
Knorpelsubstanz . .	32.16
Fett	0.93
	100.00
Organische Substanz .	33.19
Anorganische Substanz .	66.81
	100.00

Da, wie schon bemerkt worden, die vorstehenden Analysen alle mit compacten Knochen angestellt wurden, indem auch bei den Rippen und ähnlichen Knochen, so viel wie möglich die spongiöse Substanz entfernt wurde, habe ich unabhängig von diesen Versuchen auch einige angestellt, welche bloss zum Zwecke hatten, das gegenseitige Verhältniss spongiöser und compacter Substanz kennen zu lernen. Ich habe Femora hierzu verwendet und die spongiöse Substanz aus der Mitte der Gelenkköpfe mittelst einer feinen Säge geschnitten. Sind diese Versuche auch nicht zahlreich angestellt worden, so geben sie, wie ich glaube, doch einigermassen Anhaltspunkte, besonders da schon einige Arbeiten hierüber vorhanden sind.

71.

Femur des Menschen.

Mann von 58 Jahren.

Phosphorsaure Kalkerde	Compacte Substanz.	Spongiöse Substanz.
mit Fluorcalcium .	58.23	42.82
Kohlensaure Kalkerde .	8.35	19.37
Phosphorsaure Talkerde .	1.03	1.00
Salze	0.92	0.99
Knorpelsubstanz . .	31.47	35.82
	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.47	35.82
Anorganische Substanz .	68.53	64.18
	100.00	100.00

72.

Femur eines Wolfes.

Junges Thier, doch erwachsen.

	Compacte Substanz.	Spongiöse Substanz.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium . .	61.40	38.58
Kohlensaure Kalkerde .	7.49	19.77
Phosphorsaure Talkerde .	1.08	1.01
Salze	0.93	1.00
Knorpelsubstanz . .	29.10	39.64
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	29.10	39.64
Anorganische Substanz .	70.90	60.36
	100.00	100.00

73.

Femur eines Pferdes.

Jedenfalls 12 Jahre alt.

	Compacte Substanz.	Spongiöse Substanz.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	54.65	41.14
Kohlensaure Kalkerde .	11.74	18.93
Phosphorsaure Talkerde .	1.48	1.32
Salze	0.86	0.94
Knorpelsubstanz . .	31.27	37.67
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	31.27	37.67
Anorganische Substanz .	68.73	62.33
	100.00	100.00

Es lässt sich das Fett mechanisch nicht wohl vollkommen von der spongiösen Substanz trennen, es wurde daher die compacte Substanz ebenfalls mit Aether ausgekocht, und bei keiner von beiden die Menge des Fettes bestimmt.

Es sind mir nur wenig Analysen von Säugethierknochen bekannt, doch will ich selbe hier anführen, und hierauf die zahlreicheren Untersuchungen von Menschenknochen folgen las-

sen, sammt den Resultaten, welche man aus denselben gezogen hat.

Fernandes de Barros hat eine vergleichende Untersuchung zwischen dem Gehalte der Knochen an kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde angestellt. Er fand folgendes Verhältniss:

	Phosphorsaure Kalkerde.	Kohlensaure Kalkerde.
Löwe . . .	95.0	2.5
Schaaf . . .	80.0	19.3

Ueber das gegenseitige Verhältniss der organischen und anorganischen Substanz hat *Sebastian* verschiedene Untersuchungen angestellt. Er fand:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Penisknochen einer Phoca .	61.6	38.4
Penisknochen des Wallrosses *(Trichecus rosmarus)* .	56.3	43.7
Spinalfortsatz eines Delphin .	60.0	40.0

Fourcroy und *Vauquelin*, und endlich *Berzelius* haben Ochsenknochen analysirt. Erstere fanden:

Phosphorsaure Kalkerde . .	38
Kohlensaure Kalkerde . . .	10
Phosphorsaure Talkerde . . .	1
Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Manganoxyd-Spur, Knorpelsubstanz	51
	100

Berzelius, der die vollständigste Analyse gegeben hat, fand:

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . . .	57.35
Kohlensaure Kalkerde	3.85
Phosphorsaure Talkerde	2.05
Natron mit sehr wenig Kochsalz . . .	3.45
Knorpel, im Wasser vollkommen löslich, und Gefässe	33.30
	100.00

Menschliche Knochen wurden, wie gesagt, häufiger untersucht.

In Betreff der organischen und anorganischen Bestandtheile der Knochen hat *Rees* eine Reihe von Unter-

suchungen geliefert, bei welchen aber, wie es scheint, die Zahlen für die organische Substanz etwas zu hoch ausgefallen sind, welches wahrscheinlich seinen Grund darin hat, dass *Rees* die Knochen vor dem Glühen nicht hinlänglich ausgetrocknet hat. Unter sich scheinen die Angaben gut zu stimmen. *Rees* fand für ein vollkommen reifes todtgebornes Kind folgendes gegenseitige Verhältniss:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Femur	42.49	57.51
Tibia	43.48	56.52
Fibula	44.00	56.00
Humerus	41.92	58.08
Radius	43.50	56.50
Ulna	42.41	57.59
Clavicula	43.25	56.75
Os Ilium	41.50	58.50
Scapula	43.40	56.60
Costa	46.25	53.75
Os temporum	44.10	55.90

In dem compacten Theile der Knochen von Erwachsenen fand er:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Femur	37.51	62.49
Tibia	39.99	60.01
Fibula	39.98	60.02
Humerus	36.98	63.02
Ulna	39.50	60.50
Radius	39.49	60.51
Os temporum	36.50	63.50
Vertebrae	42.58	57.42
Costa	42.51	57.49
Clavicula	42.48	57.52
Os Ilium	41.21	58.79
Scapula	45.49	54.51
Sternum	44.00	56.00
Os metatarsi der grossen Zehe	43.47	56.53

Diese vergleichende Versuche in Bezug auf den Gehalt an organischer und anorganischer Substanz zwischen den Knochen Neugeborner und Erwachsener zeigen, dass die der Erwachsenen nur wenig oder gar nicht an anorganischer Substanz zugenommen haben. Dass er in der Scapula der Neugeborenen mehr Knochenerde, als in der von Erwachsenen fand, ist wohl ein Beobachtungsfehler.

In demselben Betrachte hat *Thilenius* den Gehalt der Knochenerde verschiedener Knochen untersucht. Er fand: für ein neugebornes Kind:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Knochen der Extremitäten	42.41	57.59
Hals und Rückenwirbel .	52.59	47.41

Knochen eines Knaben ergaben:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Schlüsselbein . .	36.74	63.26
Stirnbein und Scheitelbein	34.79	65.21

Bei einem Erwachsenen:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Os petrosum . .	31.28	68.72
Knochen der Extremitäten	33.34	66.66
Rippen . . .	36.63	63.37
Halswirbel . . .	43.66	56.34

Bei einem Greise:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Stirnbein, Schenkelbein, Hinterhauptbein u. untere Kinnlade	33.21	66.79

Sebastian fand in menschlichen Knochen (eines Erwachsenen?):

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Hirnschale . . .	40.00	60.00
Humerus, Femur, Tibia .	36.66	63.34

H. Daryj: bei einem Kinde

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Femur . . .	53	47

bei einem Erwachsenen

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Femur . . .	37.5	62.0

Frerichs endlich, der in neuerer Zeit (1842) eine grössere Arbeit über Knochen ausgeführt und schöne Resultate erreicht hat, fand:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Humerus, Ulna (Fötus v. 8 Monat.)	36.2	63.2
Os parietale (Kind v. 3 Jahren) .	33.7	66.3
Maxilla inferior (Kind v. 3 Jahren)	37.2	62.8
Radius (Knabe v. 10 Jahren) .	34.5	65.5

Für die Knochen von Erwachsenen:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Os parietale . .	31.5	68.5
Pars petrosa ossis temporum	29.8	70.2
Maxilla inferior .	32.0	68.0
Sternum . .	3.53	64.7
Costa . .	34.7	65.3
Humerus . .	31.7	68.3
Radius . .	33.7	66.3
Tibia . . .	34.5	65.5
Fibula . . .	33.5	66.5
Os metatarsi . .	34.1	65.9
Patella . .	36.3	63.7
Corpus vertebrae lumbarum	39.5	60.5

Die bedeutendsten Unterschiede im Verhältniss der organischen und anorganischen Substanz hat *Schreyer* gefunden (1810). Durch Fehler im Austrocknen lassen sich solche nicht erklären, und es muss wohl ein Irrthum in der Beobachtung vorliegen. Er gibt an

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Kind . .	47.20	48.48
Erwachsener .	20.18	47.84
Greis . .	12.20	84.10

Vollständige Knochenanalysen älterer und neuerer Zeit sind endlich folgende:

	Radius
Phosphorsaure Kalkerde .	5.30
Kohlensaure Kalkerde . .	6.2
Gallerte	27.8
Wasser	13.0
	100.00

Denis.

	(?)
Phosphorsaure Kalkerde .	40.0
Kohlensaure Kalkerde . .	7.6
Lösliche Salze . . .	12.4
Organische Substanz . .	40.0
	100.00

Lassaigne.

	(?)
Phosphorsaure Kalkerde .	38.75
Kohlensaure Kalkerde .	3.85
Phosphorsaure Talkerde .	1.12
Organische Substanz . .	56.28
	100.00

Gaultier.

Phosphorsaure Kalkerde .	59.75
Kohlensaure Kalkerde .	9.28
Phosphorsaure Talkerde .	1.53
Flusssäure, Schwefelsäure .	Spur
Thierische Materie . .	29.28
Verlust	0.16
	100.00

Thilenius.

Die phosphorsaure Kalkerde ist hier auf 57.44 Kalkerde und 42.56 Säure berechnet.

Berzelius hat früher, und wiederholt in späterer Zeit Menschenknochen untersucht und mit Ausnahme des Fluorgehaltes, übereinstimmende Resultate erhalten.

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Phosphorsaure Kalkerde mit ein wenig Fluorcalcium . .	— —	53.04
Phosphorsaure Kalkerde . .	51.04	— —

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Fluorcalcium	2.00	— —
Kohlensaure Kalkerde . .	11.30	11.30
Phosphorsaure Talkerde . .	1.16	1.16
Natron mit sehr wenig Kochsalz	1.20	1.20
Knorpelsubstanz	32.17	32.17
Gefässe	1.13	1.13
	100.00	100.00
Organische Substanz	33.30	33.30
Anorganische Substanz . .	66.70	66.70
	100.00	100.00

Die compacte Substanz des Femur eines 30jährigen Mannes hat *Marchand* untersucht und folgendes Resultat erhalten:

Basisch phosphorsaure Kalkerde	52.26
Fluorcalcium . . .	1.00
Kohlensaure Kalkerde . .	10.21
Phosphorsaure Talkerde .	1.05
Natron . . .	0.92
Chlornatrium . . .	0.25
Knorpel in Salzsäure unlöslich .	27.23
Knorpel in Salzsäure löslich .	5.02
Gefässe . . .	1.01
Eisenoxyd, Manganoxyd, Verlust	1.05
	100.00
Organische Substanz . .	33.26
Anorganische Substanz .	66.74
	100.00

Die letzte Analyse von Menschenknochen endlich, so viel mir wenigstens bekannt ist, hat *Lehmann* (1843) zugleich mit vergleichenden Bemerkungen anderer Arbeiten bekannt gemacht. Er erhielt in den Knochen eines 40jährigen Mannes (eines Selbstmörders):

	Humerus.	Radius.	Ulna.
Phosphorsaure Kalkerde und Fluorcalcium . . .	56.61	53.25	53.98
Kohlensaure Kalkerde . .	9.20	9.76	9.51

	Humerus.	Radius.	Ulna.
Phosphorsaure Talkerde .	1.05	1.06	1.07
Kochsalz	0.37	0.36	0.40
Natron	1.35	1.36	0.98
Organische Materie . .	31.52	33.76	33.23
Verlust	0.87	0.75	0.83
	100.00	100.00	100.00

	Femur.	Fibula.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde u. Fluorcalcium	58.93	52.99	53.12
Kohlensaure Kalkerde . .	9.25	9.33	9.35
Phosphorsaure Talkerde . .	1.09	1.06	1.07
Kochsalz	0.40	0.37	0.39
Natron	1.04	1.07	0.99
Organische Materie . . .	28.61	34.14	34.10
Verlust	0.65	1.04	0.98
	100.00	100.00	100.00

Aus den Knochen eines 44jährigen Selbstmörders erhielt ferner *Lehmann*:

	Femur.	Tibia.	Fibula.
Phosphorsaure Kalkerde u. Fluorcalcium	52.67	52.93	52.04
Kohlensaure Kalkerde . . .	10.03	9.88	10.13
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.93	0.91	0.89
Natron	1.07	1.09	1.12
Kochsalz	0.34	0.31	0.39
Organische Materie . . .	34.15	33.94	34.51
Verlust	0.71	0.94	0.92
	100.00	100.00	100.00

Das Verhältniss von organischer und anorganischer Substanz im spongiösen Theile der Knochen ist von *Rees* auf folgende Weise angegeben worden:

	Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Caput femoris . . .	39.19	60.81
Spongiöse Substanz der Rippe	46.88	53.12
Fester Knochen derselben Rippe	42.23	57.77

Durch Ausziehen mit Salzsäure erhielt *Berzelius*:

	Organische Substanz.
Spongiöse Substanz eines Röhrenknochen	26.5
Spongiöse Substanz eines Rückwirbels .	28.3
Desgleichen	30.0

Durch Einäschern wurde erhalten:

	Organische Substanz.
Menschlicher Hüftknochen . . .	37.0
Spongiöse Substanz der Kniescheibe . .	37.0

In demselben Betreffe und zugleich mit Rücksichtnahme auf den Gehalt an kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde hat noch schlüsslich *Frerichs* Folgendes gefunden:

Spongiöse Knochen.

	I.	II.
Phosphorsaure Erden .	50.24	51.38
Kohlensaurer Kalk .	11.70	10.89
Organische Substanz .	38.22	37.42
	100.16	99.69

Compacte Knochen.

	I.	II.
Phosphorsaure Erden .	58.70	59.50
Kohlensaurer Kalk .	10.08	9.46
Organische Substanz .	31.46	30.49
	100.24	99.90

Einer Arbeit, welche *Nasse* ebenfalls in neuerer Zeit (1842) über Knochen bekannt gemacht hat, werde ich ausführlich weiter unten bei den krankhaften Knochen erwähnen, denn obgleich selbe keine eigentlich kranken Knochen betrifft, erscheint doch die Zusammensetzung der meisten von *Nasse* untersuchten Knochen so annormal, dass man wohl mit Recht schliessen darf, dass der pathologische Zustand der Individuen, denen die Knochen angehörten, mächtig auf selbe eingewirkt hat.

Es ist indess zu bemerken, dass nur wenige Beobachter die Krankheit des Individuums angegeben haben. Da selbe, wie *Nasse's* Arbeit beweist, wenigstens in vielen Fällen, einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen selbst

hat, so würde sich hieraus vielleicht die Verschiedenheit mancher Resultate erklären lassen, wenn selbe nämlich ausserordentlich differiren, wie z. B. die von *Schreyer*. Ich selbst habe ebenfalls nur in wenigen Fällen die Krankheit der Individuen erfahren können.

Schlüsse aus den vorstehenden Analysen der Säugethier- und Menschenknochen.

Organische Substanz, anorganische Substanz.

Ob eine der Thierordnungen, deren Knochen analysirt werden, sich durch einen grösseren oder geringeren Gehalt an anorganischer Substanz als eine andere ausgezeichnet, ist nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln, da, was schon früher bekannt war, durch meine Analyse noch mehr festgestellt wurde, sowohl Verschiedenheit des Alters, als auch Individualität einen bedeutenden Einfluss auf dieses gegenseitige Verhältniss ausüben.

Dazu kömmt noch, dass die verschiedenen Knochen eines und desselben Individuums einen verschiedenen Gehalt an Knorpelsubstanz und Knochenerde zeigen, und es war nicht wohl möglich, von allen Thieren dieselben Knochen zu erhalten. Doch lassen sich immerhin einigermassen annähernde Resultate erhalten. Wo es zu thun war, habe ich, um von einem Standpunkte auszugehen, das Femur zur Analyse gewählt. Geht man indess, hiervon abzusehen, die erhaltenen Resultate durch, so findet man etwa Folgendes:

Bei dem einzigen Exemplare der Edentaten, welches untersucht wurde, zeigte sich ein geringer Gehalt an anorganischer Substanz, 62.37 zu 37.63, aber es standen bloss die Hautknochen zu Gebot, und das Alter des Thieres war nicht zu ermitteln. Es ist zu vermuthen, dass die übrigen Knochen des Rumpfes und der Extremitäten mehr anorganische Bestandtheile enthalten. — Von den Nagern zeigen die meisten das Verhältniss von 70 zu 30 pCt., bis auf die Gattung *Lepus*, welche meist mehr anorganische Substanz zeigen; ein Fötus ergiebt 68.71 anorganische Substanz, ein junges Thier 72.42,

eine unreife Frucht von *L. Cuniculus* 70.36, die alten Thiere haben 75.15, 72.93, 72.93.. Ein einziges junges, etwa zwei Monate altes Individuum hat weniger, nämlich 64.38. Es erscheint demnach beinahe, als hätten die Hasen etwas mehr Knochenerde, als die übrigen Thiere derselben Ordnung, ja fast am meisten unter den Säugethieren. Ich weiss keinen Grund hiefür anzugeben, aber ich bemerke noch, dass die Thiere zu ganz verschiedenen Jahreszeiten getödtet wurden, so dass die Nahrung derselben, Begattungszeit und dergleichen nicht von Einfluss seyn konnte. —

Fasst man die Resultate zusammen, die bei den Wiederkäuern erhalten worden sind, so stellt sich für die erwachsenen Thiere etwa das Verhältniss von 69—70 für anorganische Substanz heraus.

Bei den Pachydermen fand sich als Mittel 69.44, also ganz ähnlich dem bei den Wiederkäuern, indess hat sich bei *Equus* weniger Knochenerde als bei *Sus* gefunden.

Von Cetaceen habe ich nur eine Species, und von dieser nur Rippen und Wirbelknochen erhalten können. Es ist mithin eine Vergleichung ohne sonderlichen Werth.

Derselbe Fall fand bei der Ordnung der Flossenfüssigen statt.

Eine grössere Anzahl von Repräsentanten stand mir für die Krallenfüsser zu Gebot.

Als Mittel für die *Langgestreckten* ergab sich 69.17 anorganische Substanz. Die *Sanguinarien* haben 69.14. Das Geschlecht *Felis* ergab aber etwas mehr als *Canis*. Ersteres nämlich 70.67, letzteres 68.37 anorganische Substanz. Bei den *Sohlengängern* wurde 70.51, bei den *Insektenfressern* 67.41 gefunden, aber bei diesen beiden letzten waren wieder nur wenige Exemplare für die Analyse vorhanden.

Als Mittel für die Krallenfüsser überhaupt findet sich 69.05.

Flatterfüsser wurden nur zwei untersucht, und 64.00 und 69.83 erhalten. Ebenso bloss zwei Daumfüsser, die 64.79 und 71.58 ergaben.

Für den Menschen im erwachsenen Zustande ergaben meine Analysen 68,82. Bei Berechnung dieses Mittels ist die Analyse des Femurs der Frau von 78 Jahren nicht gezählt worden, da mir die mikroskopische Struktur nicht vollkommen normal erschien.

Ich muss überhaupt wiederholt darauf aufmerksam machen, dass bei der Analyse von menschlichen Knochen man es meist mit denen von Individuen zu thun hat, die an irgend einer Krankheit gestorben sind, während bei den Thierknochen im Allgemeinen wohl die überwiegende Mehrzahl von gesunden Exemplaren genommen ist. Dass aber bei vielen pathologischen Vorgängen, welche nicht gerade mit dem Ausdruck »Knochenkrankheit« bezeichnet werden können, dennoch die Knochen auf irgend eine Weise verändert seyn können, ja fast müssen, ist wohl keinem Zweifel unterworfen. Hohes Alter selbst ist gewissermassen ein pathologischer Zustand, und ich habe in der That gefunden, dass die Knochen der meisten Greise etwas erweiterte Markkanälchen, mehr Fett und zugleich etwas weniger anorganische Substanz zeigen, als Knochen von Individuen des mittleren Alters. Bei Ausschweifungen im Trunke entwickeln sich leicht arthritische Leiden. *Scherer* *) hat im Serum eines 64jährigen, dem Branntwein sehr ergebenen Mannes 10 pCt. phosphorsaure Kalk- und Talkerde gefunden. Die grosse Menge dieser Salze lässt sich wohl am einfachsten von den Knochen herleiten, direct oder indirect, d. h. die Knochen verlieren entweder durch den Stoffwechsel ihre Knochenerde in grösserem Maase, als eine Ersetzung derselben möglich ist, oder die phosphorsauren Salze, die den Knochen im normalen Zustande zugeführt werden sollten, werden denselben gar nicht oder nur höchst spärlich zugeführt, und sie werden durch die Ausscheidungen entfernt. *Nasse* hat gefunden, dass die Knochen von Branntweintrinkern stets verhältnissmässig weniger Knochenerde haben. Ich erwähne diess blos vorläufig, da ich *Nasse's* Untersuchungen später ausführlich anführen werde, und will

*) Beiträge zur phys. und pathol. Chemie etc. von F. Simon. B. I. p. 124.

hierdurch nur bemerken, dass man bei allgemeinen Schlüssen, die man über die menschlichen Knochen zu ziehen gedenkt, vorsichtig seyn muss.

Ich habe, um solche Fehler möglichst zu vermeiden, für die Analysen, wo ich nämlich gesunde Knochen untersuchen wollte, solche verwendet, die eine übereinstimmende und normale Struktur der Markkanälchen und Knochenkörperchen zeigten. Es war mir in meinem Verhältnisse nicht möglich, so viele menschliche Knochen zur Untersuchung zu erhalten, als ich gewünscht hätte, und es wohl nöthig gewesen wäre, und eben so wenig habe ich von der Krankheit der Individuen ausführliche Nachricht erhalten. Aber ein Chemiker, der Gelegenheit hat, an einem Krankenhause fortgesetzte Harn- und Blutuntersuchungen zu machen, wird, wenn er sich bewogen fühlt, später an der Leiche Knochenuntersuchungen anzustellen, ohne Zweifel schöne Resultate erhalten.

Im Allgemeinen zusammengefasst, ergibt sich, mit der eigenthümlichen Ausnahme des Geschlechtes *Lepus*, für die Säugethiere etwa 69 — 70 pCt. anorganische Substanz, das erwachsene zeugungsfähige Thier genommen, wobei das Femur zu Grunde gelegt ist.

Die Resultate, die ich hier erhalten habe, stimmen mit den meisten Analysen neuerer Beobachter gut zusammen, so mit *Berzelius*, *Frerichs*, *Lehmann*, *Marchand*, und diess ist noch mehr der Fall, wenn man den Fettgehalt der Knochen, den ich bei der Angabe der organischen Bestandtheile mit eingerechnet habe, weglässt, wodurch sich etwas mehr dieser letzteren herausstellt. Einige frühere Beobachter, welche so bedeutende Mengen Knorpelsubstanz angegeben haben, mögen wohl nicht hinlänglich ausgetrocknet haben.

Organische und anorganische Substanz in Bezug auf das verschiedene Alter.

Alle Beobachtungen treffen darin zusammen, dass in der Jugend sich weniger Knochererde im Knochen findet, als im reiferen Alter. Es ist wohl anzunehmen, dass in der Jugend

ebenfalls einige Individuen mehr oder weniger anorganische Substanz zeigen werden, als andere von demselben Alter, und es werden hier wieder sowohl Individualität, als auch pathologische Einwirkungen modificirend auftreten. Aber dennoch bleibt das angegebene Verhältniss bei der Mehrzahl der Individuen stets vorherrschend.

Bei einem Fötus von 3 Wochen von *Lepus timidus* fand sich 68.71 anorganische Substanz; bei einem Thiere derselben Art, das bereits 8 Wochen alt war, 64.38; bei einem von 3 Monaten wurde 72.42 gefunden. Es zeigte mithin das Thier, welches bereits 8 Wochen geboren war, weniger Knochenerde, als der Fötus hatte.

Die 20 Tage alte, unreif geborne Frucht von *Lepus cuniculus* hatte 70.36 pCt. Ist auch, wie schon öfter erwähnt, bei den Hasen ein verhältnissmässig grosser Gehalt an anorganischer Substanz gegen organische zu bemerken, und ist diess selbst auch hier, wie es scheint, schon beim Fötus und beim jungen Thiere ausgesprochen, so steht deren relative Menge doch gegen die älterer Thiere derselben Art zurück.

Bei dem Fötus des Ochsen wurde 62.55 pCt. anorganische Substanz gefunden; bei einem Kalbe von 3 Wochen 68.59 pCt.; beim 3monatlichen Fötus des Pferdes 63.74 pCt.; bei einer Katze von 3 Wochen 68.59 pCt., bei einer von 4 Wochen nur 57.14 pCt.; bei neugebornen Hunden 53.99 pCt. und bei Thieren desselben Wurfes 6 Wochen später 62.03 pCt.

Die Knochen eines Fuchses von 2 Monaten zeigten 61.68 pCt., die eines 1jährigen Thieres 62.50, die eines alten Thieres 70.92 pCt.

Es wurden bei den Fötusknochen die Gelenkköpfe entfernt, und bloss die vollkommen verknöcherten Mittelstücke der Knochen zur Analyse verwendet. Zeigt sich bei den vorstehenden Fällen, schon beim Fötus ein ziemlich bedeutender Gehalt an Knochenerde, so zeigt sich beim Hunde und beim Fuchse Zunahme derselben nach der Geburt und im fortschreitenden Alter. Bei *Felis catus* aber tritt wieder eine scheinbare Anomalie auf, indem das ältere Thier fast 10 pCt. Knochenerde weniger als das jüngere zeigt.

Aber die Mehrzahl von Untersuchungen spricht zu Gunsten der Zunahme anorganischer Substanz.

Aehnliches sieht man beim Menschen. Ein Fötus von 6—7 Monaten hat 59.62 pCt. Eine Frühgeburt von 7 Monaten 64.59 pCt. (Ulna.) Ein Knabe von 2 Monaten 65.32 pCt. Aber ein anderer Knabe von dreiviertel Jahren hatte nur 56.43 pCt., also wieder weniger als das jüngere Individuum. Ein Knabe von 5 Jahren zeigt 67.80 pCt., mithin fast eben so viel, als man als Mittel für einen erwachsenen Menschen annehmen kann.

Ich habe mir im Verlaufe meiner Arbeit über die Knochen unter andern auch die Fragen gestellt, ob die Zunahme der anorganischen Substanz mit fortschreitenden Alter stets zunehme, ob z. B. nicht bei dem Eintreten der Zeugungsfähigkeit ein Stillstand eintrete, ob im hohen Alter wieder ein Abnehmen derselben zu bemerken sey?

Aber ich habe diese Fragen nicht genügend beantworten können, obgleich es scheint, als lasse die Mehrzahl der von mir gemachten Erfahrungen ihre Bejahung wahrscheinlich werden. Mangel an hinreichendem Material, was für diesen Fall hätte reichlich seyn müssen, und dann die oben mehrfach berührten, durch Individualität und vielleicht pathologische Verhältnisse bedingten Differenzen treten hier speciell störend auf.

Die Resultate früherer Beobachter stimmen, wie gesagt, mit den meinigen, in Betreff der Zunahme anorganischer Substanz im fortschreitenden Alter, überein.

Thilenius fand regelmässige Vermehrung derselben beim Neugeborenen, Knaben und beim Erwachsenen. Beim Greise fand er wieder eine Abnahme derselben, welches ich, wie oben erwähnt, auch öfters gefunden habe.

Auch *Davy* und *Frerichs* fanden eine Zunahme. Aber bei den Kinderknochen hat der letztere, bei den verschiedenen Individuen nicht immer dieselben Knochen untersucht. Doch ergab sich im Allgemeinen das ausgesprochene Verhältniss.

Die weiter oben schon angeführten Untersuchungen von *Schreyer* ergeben dasselbe, aber wie dort erwähnt, sind die gefundenen Unterschiede zwischen Kind, Erwachsenen und

Greis so bedeutend, dass ein Beobachtungsfehler zu vermuthen ist.

Auch die Untersuchungen von *Rees* deuten auf grösseren Gehalt anorganischer Substanz beim Erwachsenen als beim Kinde, obschon er im Ganzen zu wenig Knochenerde gefunden hat. Vergleichende Beobachtungen in diesem Bezuge, über Thierknochen, sind mir ausser den meinigen keine bekannt.

Gegenseitiges Verhältniss organischer und anorganischer Substanz der Knochen bei einem und demselben Individuum.

Es findet sich durchgängig, dass die Röhrenknochen mehr Knochenerde besitzen, als die kurzen Knochen, und dass von den Röhrenknochen der Säugethiere wieder das Femur den stärksten Gehalt an derselben zeigt. Bei dem grössten Theile der Säugethiere ist diess wenigstens der Fall. So bei den Nagern, den Wiederkauern und den Dickhäutern, ohne Ausnahme, bei allen Untersuchungen, die ich vorgenommen habe. Bei den Krallenfüssern findet sich einmal ein Fall vom Gegentheil bei *Felis catus*, welcher wohl bloss individuell seyn mag. Ein zweiter Fall tritt bei *Ursus Arctos* ein. Der Humerus hat 69.37, das Femur 68.99 anorganische Substanz. Ein dritter bei *Talpa*. —

Wie man nun eben geneigt ist, Wahrgenommenes mit einer einmal vorgesetzten Idee zu einen, so glaube ich, dass in den beiden letzten Fällen das Ueberwiegen anorganischer Substanz im Humerus gegen das Femur, bedingt seyn kann durch die Lebensweise beider Thierarten und durch ihre natürlichen Verrichtungen. Ich habe hierbei an das Klettern der Bären, an den vorzugsweisen Gebrauch ihrer Vorderfüsse beim Kampfe mit anderen Thieren, und bei Gewinnung ihrer Nahrung gedacht, und eben so an das Graben des Maulwurfes und an die allgemeine starke Ausbildung des Muskelsystems seiner vorderen Extremitäten.

Aber leider hat eine zweite Untersuchung, die ich bloss in Bezug auf den Gehalt an organischer und anorganischer Sub-

stanz im Femur und Humerus des Maulwurfes angestellt habe, für das Femur wieder 0.82 pCt. anorganische Substanz mehr ergeben, und so meine Theorie, wenn nicht umgestürzt, doch wenigstens erschüttert.*) Dass die Knochen der Extremitäten mehr anorganische Substanz, als die kurzen Knochen des Rumpfes besitzen, ist durch alle Untersuchungen hergestellt, und dass die Muskeln, welche eine grössere Kraft zu äussern bestimmt sind, theils durch das Tragen des Rumpfes selbst, theils durch die Verrichtungen, welche durch die Lebensweise des Individuums bedingt sind, auch durch stärkere, festere Knochen unterstützt sind, ist mithin schon ausgesprochen.

Es scheint mithin wohl immer nicht unwahrscheinlich, dass in den einzelnen Extremitäten selbst, je nachdem ihre Function mehr oder mindere Kraftäusserung erheischt, solche Unterschiede durch grössere oder geringere Festigkeit der Knochen bedingt sind.**)

Bei den Flatterfüssern, so wie bei den Daumfüssern, hat das Femur wieder mehr anorganische Substanz, als der Humerus, in ziemlicher Differenz bei den letzteren, in geringer bei den ersteren.

Beides scheint, abgesehen von der geringen Zahl der Beobachtungen, zu Gunsten des oben Ausgesprochenen zu sprechen.

Beim Menschen glaubte ich früher eine stetige grössere Menge anorganischer Substanz für den Humerus gegen das Femur zu finden. Ich habe aber in der Folge auch das Gegentheil gefunden, und die Resultate heben sich gegenseitig fast auf.

Die oben angegebenen Analysen zeigen, in diesem Betrachte zusammengestellt, folgendes Verhältniss:

---

*) Diese Analysen wurden früher und im Sommer 1843 angestellt, wo ich die frischen Knochen leicht erhalten konnte. Jetzt, wo ich die Resultate übersehe und die Schlussresultate zusammenstelle, fehlt mir das nöthige Material, um die Versuche vornehmen zu können. Aber es muss Gegenwärtiges jetzt in die Hände des Setzers gegeben, und eine Wiederholung der Versuche daher auf spätere Zeit verschoben werden.

**) Auch mit Hinweglassung des Fettgehaltes treten ähnliche Resultate hervor, wie sie so eben angegeben worden sind.

		Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Fötus v. 6—7 Monaten.	Femur	40.38	59.62
— — —	Humerus	40.82	59.18
Knabe v. $^3/_4$ Jahren	Femur	43.57	56.43
— — —	Humerus	41.42	58.58
Mädchen v. 19 Jahren	Femur	32.15	32.29
— — —	Humerus	32.29	67.71
Weib von 25 Jahren	Femur	31.36	68.64
— — —	Humerus	30.75	69.25
Mann v. 25 — 30 Jahren	Femur	31.03	68.97
— — —	Humerus	30.56	69.44

Wird der Fettgehalt von dem Gesammtresultate der Analyse abgezogen, so erleiden die angegebenen Zahlen einige Veränderungen; aber ich glaube und habe diess schon oben gesagt, dass Fett wohl als ein integrirender Bestandtheil der Knochen betrachtet werden kann. Es wird aber auch bei von Fett befreiten Knochen die in Rede stehende Frage nicht auf gleiche Weise entschieden. Ich habe einige Knochen blos auf den Gehalt an organischer und anorganischer Substanz untersucht, die ich schon mit Aether vollkommen entfettet hatte, und dabei folgende Resultate erhalten:

		Organ. Substanz.	Anorgan. Substanz.
Mann von 40 Jahren.	Femur	29.87	70.13
— —	Humerus	29.34	70.66
Mann von 38 Jahren	Femur	31.02	68.98
— —	Humerus	30.35	69.65
Mann von 21 Jahren.	Femur	31.26	68.74
— —	Humerus	31.77	68.23
Weib von 30 Jahren.	Femur	30.27	69.73
— —	Humerus	30.08	69.92

Die übrigen Knochen der Extremitäten haben bei allen Säugethieren, so wie beim Menschen, mit nur sehr wenigen Ausnahmen, mehr organische Substanz als das Femur und der Humerus. Das Schlüsselbein verhielt sich so ziemlich wie die Knochen der Extremitäten.

Diesen ähnlich, oder ihnen in Betracht des Gehaltes an anorganischer Substanz gleich, stehen die Kopfknochen, von denen ich meist das Os occipitis geprüft habe. Die Hornzapfen der eigentlichen Hörnerträger haben weniger als die Kopfknochen, die Geweihe der Hirscharten wieder im Verhältniss mehr, als die Hornzapfen. Die Rippen haben mehr anorganische Substanz als die Wirbelknochen überhaupt, wenige Fälle ausgenommen. Die Beckenknochen scheinen zu wechseln, bei einer Affenart hatte das Os ilii weniger als die Rippen und Wirbel des Rückens.

Die Resultate, die andere Beobachter bei den menschlichen Knochen erhalten haben, ergeben ebenfalls durchgängig, dass die der Extremitäten mehr Knochenerde enthalten, als jene des Rumpfes.

Im Femur eines Neugeborenen fand *Rees* weniger anorganische Substanz, als im Humerus. Eben so bei einem Erwachsenen.

Lehmann hingegen fand im Humerus mehr. Aber *Rees*, *Frerichs* und *Lehmann* haben im Femur und Humerus mehr Knochenerde gefunden, wie in Tibia, Fibula, Ulna und Radius. Die übrigen Beobachtungen von *Rees* und *Frerichs*, in Betreff des Gehaltes an organischer und anorganischer Substanz in den verschiedenen Knochen des Rumpfes, variiren. So fand *Rees* für die Rippen und den Wirbel eines Erwachsenen fast gleiches Verhältniss an Knorpel (42.51 und 42.58.) *Frerichs* für die Rippen 23.7 und für den Körper der Rückwirbel 39.5. Manche Kopfknochen, die ich nicht untersucht habe, enthalten viele anorganische Substanz, so fand *Thilenius* im Os petrosum 68.72 und in den Knochen der Extremitäten desselben Individuums nur 66.66. *Frerichs* in demselben Knochen 70.2, im Humerus nur 68.3.

Es scheint also demnach, dass dieser Knochen noch mehr anorganische Theile, als die Röhrenknochen besitzt. —

Einige Versuche, die ich über die chemischen Eigenschaften des Knochenknorpels überhaupt angestellt habe, folgen weiter unten.

Phosphorsaure Kalkerde, Kohlensaure Kalkerde, Phosphorsaure Talkerde.

Das gegenseitige Verhältniss der phosphorsauren Kalkerde und der kohlensauren Kalkerde ist in den Knochen nicht immer dasselbe, wenn man die einzelnen Thiergattungen so wohl, als auch Individuen ein und derselben Art vergleicht.

Aber bei einem und demselben Individuum ist es in so ferne ein gleiches, dass bei Zunahme oder Abnahme des phosphorsauren Kalkes in irgend einem Knochen auch die Menge des kohlensauren Kalkes zu- oder abnimmt.

Es ergeben sich für die einzelnen Thierordnungen etwa folgende Mittel für den procentischen Gehalt an kohlensaurem Kalke: *)

Edentata = *6.73*

Glires = *9.48*

Die geringste Menge fand sich bei der Hausratte mit 6.72 pCt. für 69.92 anorganische und 30.08 organische Substanz, die grösste beim Hasen mit 10.73 pCt., für 72.93 anorganischer und 27.07 organischer Substanz.

Ruminantia = *9.86*

Es ergiebt sich indess hier, dass die Hirscharten weniger kohlensauren Kalk, als die eigentlichen Hornthiere haben, bei gleichem Gehalt an anorganischer Substanz überhaupt.

Pachydermata = *10.15*

Die Familie *Equus* hat mehr als *Sus*. Aber leider standen mir keine Knochen anderer Thiere aus dieser Ordnung zu Gebot.

Cetacea = *9.99*

Es konnten bloss Rippen und Wirbel des Delphin untersucht werden.

Pinnipedia = *7.23*

Auch hier steht als einzelne Untersuchung die der gemeinen Robbe da.

---

*) Es wurden hier nur die Analysen von Knochen erwachsener Thiere berechnet, und von diesen jedesmal allein das Femur, wenn solches untersucht wurde, wo nicht der Knochen, der den grössten Gehalt an anorganischer Substanz hatte.

Falculata = *8.02*

Die Analyse der Rippe des Löwen Nro. 45, wurde nicht mitberechnet, weil schon der geringe Gehalt an anorganischen Bestandtheilen auf ein ziemlich junges Exemplar schliessen liess.

Die Knochen des Dachses und die des Maulwurfes hatten den geringsten Gehalt an kohlensaurem Kalke. Ersterer 3.10 pCt. bei 72.04 anorganischer Substanz, letzterer 4.11 pCt. und 69.33 anorganischer Substanz.

Volitantia = *6.26*
Pollicata = *9.18*

Für den Menschen wurde gefunden 8.59, mit Hinweglassung der Knochen des weiblichen Kretin, welche schon 4 Jahre vergraben gewesen waren, und mithin möglicher Weise verändert seyn konnten. Ueberblickt man diese Resultate, so ergiebt sich für die eigentlichen Pflanzenfresser, für die Wiederkäuer und die Dickhäuter ein etwas grösserer Gehalt an kohlensaurem Kalke, als für die Fleischfresser. Aber dieser Unterschied ist nicht sehr bedeutend, und einzelne Fleischfresser haben wieder mehr als einzelne Individuen der Pflanzenfresser.

Ueberblickt man aber die Analysen selbst, so findet man das oben Ausgesprochene bestätigt, dass nämlich auch Thiere ein und derselben Art bei gleichem, oder wenigstens sehr annäherndem Gehalte an anorganischen Bestandtheilen, verschiedene Mengen kohlensauren Kalkes zeigen, dass aber derselbe sodann in den Knochen eines und desselben Organismus mit der Menge der Knochenerde überhaupt steigt oder fällt.

Bei den oben angeführten Versuchen von *F. de Barros* ist für das Schaf 19.3 kohlensaurer Kalk angegeben, welche hohe Zahl ich nie gefunden habe. Aber es war mir auffallend, dass derselbe für den Löwen 2.5 gefunden hat, da sich auch mir nur eine sehr geringe Zahl ergeben, wenn gleich wahrscheinlich das Thier noch jung gewesen ist.

Fourcroy und *Vauquelin* haben in den Ochsenknochen 10 pCt. kohlensauren Kalkes, *Berzelius* 3,85 gefunden. Diess be-

weist den erwähnten variirenden Gehalt dieses Salzes in Knochen ebenfalls, denn diese ausgezeichneten Chemiker haben die differirenden Resultate sicher nicht durch Arbeitsfehler erhalten.

Wie man sich durch einen Ueberblick der oben angeführten Analysen anderer Beobachter überzeugen kann, hat man auch dasselbe wechselnde Verhältniss des kohlensauren Kalkes in den menschlichen Knochen gefunden. 6.2 pCt. *Denis*. 7.6 pCt. *Lussaigne*. 3.85 pCt. *Gaultier*. 9.28 pCt. *Thilenius*. 11.30 pCt. *Berzelius*. 10.21 pCt. *Marchand*. 9.28 und 10.03 pCt. *Lehmann*. 10.08 pCt. *Frerichs*.

Junge Individuen haben weniger kohlensaure Kalkerde, als erwachsene und ältere Thiere, diess ist wenigstens in der Regel der Fall. Aber diese Zunahme findet nicht regelmässig mit jener des Alters statt, und ist eben so wenig von jener der anorganischen Substanz selbst bedingt. Was ich aber über die Zunahme oder Abnahme der anorganischen Substanz im ganz hohen Alter gesagt habe, gilt auch hier in Bezug auf den kohlensauren Kalk. Ich vermag nicht zu bestimmen, ob dessen Menge im Greisenalter steigt oder fällt, und es mögen diese Fragen, die vielleicht mit der Zeit ein grösseres physiologisches Interesse erhalten werden, in der Folge entschieden werden.

Individualität und pathologische Verhältnisse, die dem analysirenden Chemiker nicht bekannt sind, bei Thierknochen meist nicht seyn können, treten hier so einwirkend auf, dass eine bedeutende Reihenfolge von Untersuchungen erfordert wird, um ein sicheres Urtheil zu fällen.

Die Menge der phosphorsauren Talkerde fällt oder steigt im Allgemeinen mit jener der Kalkerde. Sie übersteigt nach meinen Versuchen in den Knochen nur selten die von 2.5 pCt. Ihre Gegenwart kann kaum auffallen, wenn man bedenkt, dass sie der stete Begleiter der Kalkerde ist, so eigenthümlich auch von der anderen Seite das Verhalten dieser und ähnlicher Körper, z. B. des Eisens und Mangans, ist, von wel-

chen in der Natur fast in allen Verhältnissen stets grössere Mengen des einen von kleineren des anderen begleitet sind, und das sowohl in organischen, als anorganischen Körpern.

Die Bedeutung der Talkerde in den Knochen mag daher vielleicht keine andere seyn, als eben diese gegenseitige Anziehungskraft. Aber wir werden später sehen, dass in den Zähnen ein anderes Verhältniss auftritt, und dort dürfte das Erscheinen der Talkerde nicht ganz auf diese Rechnung zu setzen seyn.

Wenn es nicht einer Zufälligkeit zuzuschreiben ist, so verdient vielleicht bemerkt zu werden, dass bei mehreren ganz jungen Individuen etwas mehr phosphorsaure Talkerde gefunden wurde, als bei älteren überhaupt eine Mittelzahl sich ergeben würde.

In Wasser lösliche Salze der Knochen.

Weder in Beziehung auf die Thierklasse, noch auf das Alter der einzelnen Individuen habe ich bemerkenswerthe oder bezeichnende Unterschiede gefunden, welche durch quantitative oder qualitative Verhältnisse der in Wasser löslichen Salze ausgesprochen gewesen wären. Finden solche wirklich statt, so ist jedenfalls die geringe Menge, in welcher sie in den Knochen vorkommen, ein grosses Hinderniss in ihrer Feststellung. Es ist diess mit Eisen und Fluor derselbe Fall, und eben so mit den Spuren von Kieselerde.

Fett.

Die wenigen Untersuchungen, welche ich über das in den Knochen enthaltene Fett angestellt habe, habe ich bereits oben angegeben.

Die Mengen Fett, welche in den Knochen gefunden werden, sind verschieden, aber diese Verschiedenheit scheint mehr durch den speciellen Zustand jedes einzelnen Individuums, als durch die Ordnung oder Art, welcher das Thier angehört, be-

dingt zu werden. Von eigentlichen pathologischen Zuständen ist hier natürlich abgesehen.

Thiere, die schlecht gefüttert wurden und an den Stellen des Körpers, die sonst die bedeutendsten Fettablagerungen enthalten, nur wenig Fett zeigen, haben auch in den Knochen wenig Fett, aber fettfreie Knochen erwachsener Thiere habe ich nie gefunden, und die Masse des Fettes verringert sich auch nicht in den Knochen im gleichen Maasstabe, wie im übrigen Organismus. Dass das Fett der Knochen nicht bloss etwa von dem Markfette in den grossen Höhlen derselben herrührt, habe ich schon oben durch den markfreien Humerus der Vögel gezeigt, und es geht auch aus den Untersuchungen über die Knochen der Säugethiere hervor, dass zwar der Fettgehalt der Knochen einigermassen von dem des ganzen Organismus abhängt, dass aber eine gewisse Menge Fettes stets in den Knochen vorhanden ist. Bedeutende Unterschiede zwischen Fleisch- und Pflanzenfressern haben sich nicht ergeben. Indessen war mir der starke Fettgehalt der Pferdeknochen auffallend. Ich habe bei gänzlich ausgemagerten Pferden noch 2.0 bis 3.0 pCt. Fett in den Knochen gefunden. Ob diess eine Eigenthümlichkeit ist, die der ganzen Familie angehört, oder sich blos auf die Species *Equus caballus* beschränkt, kann ich nicht angeben, indem ich blos Knochen dieser letzteren untersuchen konnte.

Bei Thieren, die Winterschlaf halten, findet sich im Herbste mehr Fett in den Knochen, als im Frühling. Ich habe bei *Ursus Meles* im Herbste 3.0 bis 4.5 pCt. Fett in den Knochen gefunden, bei anderen Thieren von beiläufig gleichem Alter nach Verlauf des Winters 0.8 bis 0.5 pCt. Erstere waren aber vollkommen feist, während bei letzteren nur wenig Fett gefunden wurde. Derselbe Fall fand beim Hamster statt, bei Thieren, die im December und März ausgegraben wurden. Es verringerte sich also auch hier das Fett der Knochen mit der allgemeinen Fettablagerung des Körpers, ohne jedoch vollkommen zu verschwinden. Diese Abnahme des Fettes selbst in den Knochen während des Winterschlafes der Thiere spricht für *Liebig's* Ansicht für die Bedeutung des Fettes in solchen Fällen.

Lehmann *) glaubt, dass die Winterschlaf haltenden Thiere während des Schlafes selbst nur wenig Fett verlieren, sondern dass diess erst der Fall nach dem Wiederaufwachen derselben durch die wiedereintretende Bewegung sey. Bei den Hamstern aber, die noch schlafend ausgegraben wurden, war eine bedeutende Fettabnahme zu bemerken. Es ist indess hier der Ort nicht, diese Frage weiter zu erörtern, und ich habe nur angegeben, was ich gefunden habe, insofern sich solches auf den Fettgehalt der Knochen bezieht.

Bei jungen Thieren ist der Fettgehalt der Knochen nicht besonders verschieden von dem der älteren. Beim Fötus aber habe ich stets sehr wenig gefunden. War keine Knochenkrankheit vorhanden, und war die mikroskopische Struktur der Knochen eine regelmässige, so habe ich im höheren Alter, einige Fälle ausgenommen, keine besonders bemerkbare Fettzunahme gefunden. Im Uebrigen enthalten die cylindrischen Knochen aller Säugethiere meist weniger Fett als die kurzen, wurden auch letztere sorgfältig von der spongiösen Substanz befreit. **)

---

*) Lehrbuch der physiolog. Chemie von Lehmann, B. I. p. 272.

**) Die Resultate, welche Rees bei seinen Untersuchungen über die Knochen erhalten hat, sind in Erdmann's Journal B. XV. p. 442 in treffender bündiger Kürze zusammengestellt, und ich führe solche schlüsslich hier an, wörtlich, wie sie dort angeführt sind:

1) Die langen Knochen der Extremitäten enthalten mehr erdige Substanz, als die des Rumpfes.

2) Die Knochen der oberen Extremitäten enthalten etwas mehr organische Substanz, als die entsprechenden der unteren Extremitäten, der Oberarmknochen mehr, als das Schenkelbein u. s. w.

3) Der Oberarmknochen enthält mehr erdige Substanz, als der Radius und die Ulna (Knochen des Vorderarms); das Schenkelbein mehr, als die Tibia und Fibula (Unterschenkelknochen.)

4) Tibia und Fibula enthalten gleiche Mengen erdiger Substanz, und Radius und Ulna können ebenfalls als gleich zusammengesetzt betrachtet werden.

5) Die Wirbel, Rippen und das Schlüsselbein verhalten sich rücksichtlich der Mengen der erdigen Substanz gleich, das Darmbein enthält etwas mehr Erden, das Schulterblatt und das Brustbein etwas weniger, letzteres enthält mehr erdige Substanz, als das Schlüsselbein.

6) Die Schädelknochen enthalten mehr erdige Substanz, als die Knochen des Rumpfes, wie J. Davy schon bemerkt hat, das Schenkelbein und andere langen Knochen kommen ihnen jedoch, hinsichtlich ihres Erdengehaltes, sehr nahe.

7) Die Knochen des Metatarsus (Mittelfuss), stehen mit denen des Rumpfes gleich. —

V ö g e l.

V ö g e l.

Ordnung I.
K l e t t e r v ö g e l.

1.

Psittacus cristatus, Cacadu. (Alter unbekannt.)

Die Knochen hatten etwa ein halbes Jahr gelegen, ehe sie untersucht wurden.

	Femur.	Humerus.	Clavicula.	Sternum.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.48	59.83	55.00	50.80
Kohlensaure Kalkerde .	7.33	7.25	6.88	6.00
Phosphorsaure Talkerde .	0.99	0.93	0.90	0.83
Salze	0.80	0.80	0.80	0.71
Knorpelsubstanz . .	30.49	30.29	35.52	40.74
Fett	0.91	0.90	0.90	0.92
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.40	31.09	36.42	41.66
Anorganische Substanz .	68.60	68.81	63.58	58.34
	100.00	100.00	100.00	100.00

2.

Psittacus. (?) (Alter unbekannt.)

Die Knochen wurden frisch zur Analyse verwendet. Das Thier starb in der Gefangenschaft aus unbekannter Ursache. Ich getraue mich nicht mit Sicherheit dasselbe näher zu bestimmen.

	Femur.	Tibia.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	43.76	47.36	44.40
Kohlensaure Kalkerde .	8.00	9.18	7.35
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	1.07	0.99
Salze	0.50	0.50	0.41
Knorpelsubstanz . . .	45.74	40.96	45.84
Fett	1.00	0.93	1.01
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	41.89	46.74	46.85
Anorganische Substanz .	58.11	53.26	53.15
	100.00	100.00	100.00

3.

Picus viridis. (mas.) Grünspecht (alt.)
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Os occipitis.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	61.86	64.60	65.73	54.84
Kohlensaure Kalkerde	6.37	6.80	7.31	5.00
Phosphorsaure Talkerde	0.93	0.93	0.97	0.83
Salze	0.84	0.89	0.99	0.77
Knorpelsubstanz . .	29.00	25.69	24.00	27.59
Fett	1.00	1.09	1.00	0.97
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	30.00	27.78	25.00	38.56
Anorganische Substanz .	70.00	72.22	75.00	61.44
	100.00	100.00	100.00	100.00

4.

Picus medius. (fem.) Buntspecht (jung, aber vollkommen flügg.)
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	54.12	57.79	60.00
Kohlensaure Kalkerde . .	3.10	3.61	4.00
Phosphorsaure Talkerde . .	0.80	0.70	0.80

V ö g e l.

6.

Upupa epops. (mas.) Wiedhopf (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.01	61.01
Kohlensaure Kalkerde	7.31	8.00
Phosphorsaure Talkerde	1.01	0.99
Salze	1.00	0.99
Knorpelsubstanz	30.46	28.01
Fett	1.21	1.00
	100.00	100.00
Organische Substanz	31.67	29.01
Anorganische Substanz	68.33	70.99
	100.00	100.00

7.

Certhia familiaris. Baumklette (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	54.09	58.14	58.94
Kohlensaure Kalkerde	8.23	9.27	9.31
Phosphorsaure Talkerde	0.92	1.00	1.00
Salze	0.83	0.93	0.97
Knorpelsubstanz	33.62	27.93	27.92
Fett	2.31	2.73	1.86
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	35.93	30.66	29.78
Anorganische Substanz	64.07	69.34	70.22
	100.00	100.00	100.00

8.

Turdus pilaris. (fem.) Singdrossel (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.64	61.15	62.65
[illegible]saure Kalkerde	5.07	5.90	6.05

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Talkerde . .	0.83	0.90	0.90
Salze	0.77	0.79	0.84
Knorpelsubstanz . . .	33.43	29.73	28.02
Fett	1.26	1.53	1.54
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	34.69	31.26	29.56
Anorganische Substanz . .	65.31	68.74	70.44
	100.00	100.00	100.00

9.

Oriolus galbula. (fem.) Goldamsel (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	64.97	69.60
Kohlensaure Kalkerde . . .	3.97	4.42
Phosphorsaure Talkerde. . .	1.02	1.01
Salze	0.94	0.97
Knorpelsubstanz	28.11	23.18
Fett	0.99	0.82
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	29.10	24.00
Anorganische Substanz . .	70.90	76.00
	100.00	100.00

10.

Lanius rufus. (mas.) Brauner Dorndreher (alt).

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.42
Kohlensaure Kalkerde .	8.01
Phosphorsaure Talkerde .	0.91
Salze	0.77
Knorpelsubstanz . .	30.96
Fett	0.93
	100.00

	Femur.
Organische Substanz .	31.89
Anorganische Substanz .	68.11
	100.00

11.

Sturnus vulgaris. (mas). Gemeiner Staar (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	60.83	61.73
Kohlensaure Kalkerde . . .	3.96	3.92
Phosphorsaure Talkerde . .	0.99	0.97
Salze	0.88	0.84
Knorpelsubstanz	32.32	31.74
Fett	1.02	0.80
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	33.34	32.54
Anorganische Substanz . .	66.66	67.46
	100.00	100.00

12.

Passer domestica. Haussperling.

Mehrere junge, dem Neste entnommene, etwa 6 — 7 Tage ausgeschlüpfte Exemplare.

Frische Knochen.

	Femur, Tibia, Humerus zusammen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	39.78
Kohlensaure Kalkerde . . .	3.62
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.40
Salze	0.30
Knorpelsubstanz	55.80
Fett	0.10
	100.00
Organische Substanz . . .	55.90
Anorganische Substanz . . .	44.10
	100.00

13.

Passer domestica.

Wieder mehrere Exemplare zusammen dem Neste entnommen, 14 Tage alt.

Frische Knochen.

	Femur, Tibia zusammen.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	45.00	49.00
Kohlensaure Kalkerde .	7.90	8.10
Phosphorsaure Talkerde .	0.60	0.62
Salze	0.41	0.40
Knorpelsubstanz . .	45.41	41.26
Fett	0.68	0.62
	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.47	35.82
Anorganische Substanz .	68.53	64.18
	100.00	100.00

14.

Passer domestica.

Flügg. Etwa 4 Wochen ausgeflogen.

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	45.47	45.99
Kohlensaure Kalkerde . .	8.00	8.07
Phosphorsaure Talkerde .	0.60	0.60
Salze	0.40	0.53
Knorpelsubstanz . . .	44.83	44.10
Fett	0.70	0.71
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	45.53	44.81
Anorganische Substanz . .	54.47	55.19
	100.00	100.00

15.

Passer domestica.

Brut von derselben Art. Im December getödtet.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	42.73	47.63	46.94
Kohlensaure Kalkerde . .	8.70	8.71	9.90
Phosphorsaures Natron . .	1.00	0.92	1.07
Salze	0.90	0.92	1.08
Knorpelsubstanz . .	44.67	39.51	39.24
Fett	2.00	2.31	1.77
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	46.67	41.82	41.01
Anorganische Substanz . .	53.33	58.18	58.99
	100.00	100.00	100.00

16.

Passer domestica (alt.)

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.46	60.04
Kohlensaure Kalkerde .	8.88	9.97
Phosphorsaure Talkerde .	1.03	1.09
Salze	0.90	0.90
Knorpelsubstanz . .	27.20	26.14
Fett	2.53	1.86
	100.00	100.00
Organische Substanz .	29.73	28.00
Anorganische Substanz .	70.27	72.00
	100.00	100.00

17.

Corvus cornix (mas.) Nebelkrähe (alt.)

Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	60.57	65.43
Kohlensaure Kalkerde . .	7.04	5.21

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Talkerde .	0.83	0.83
Salze	0.70	0.80
Knorpelsubstanz . . .	30.46	26.93
Fett	0.40	0.80
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	30.86	27.73
Anorganische Substanz .	69.14	72.27
	100.00	100.00

18.

Corvus Pica (mas.) Elster. (Jung, aber vollkommen flügg.)
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	64.50	65.92	67.95
Kohlensaure Kalkerde . .	4.50	3.90	4.60
Phosphorsaure Talkerde .	0.91	1.00	1.10
Salze	0.60	0.70	0.70
Knorpelsubstanz . . .	28.59	27.58	24.85
Fett	0.90	0.90	0.80
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	29.49	28.48	25.65
Anorganische Substanz . .	70.51	71.52	74.35
	100.00	100.00	100.00

19.

Corvus Pica. (mas.) (Alt.)
Frische Knochen.

	Tibia.	Os occipitis.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	53.11	38.25
Kohlensaure Kalkerde .	21.11	17.09
Phosphorsaure Talkerde .	0.93	0.82
Salze	0.50	0.39
Knorpelsubstanz . .	23.35	42.46
Fett	1.00	0.99
	100.00	100.00

	Tibia.	Os occipitis.
Organische Substanz .	24.35	43.45
Anorganische Substanz .	75.65	56.55
	100.00	100.00

20.

Caprimulgus europaeus. (mas.) Ziegenmelker. (alt.)
Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	64.74
Kohlensaure Kalkerde .	4.44
Phosphorsaure Talkerde .	0.92
Salze	0.82
Knorpelsubstanz .	28.06
Fett	1.02
	100.00
Organische Substanz .	29.08
Anorganische Substanz .	70.92
	100.00

Ordnung III.

Raubvögel. Raptatores.

21.

Strix Aluco. (fem.) Graue Waldeule. (alt.)

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	36.08	40.58	42.50
Kohlensaure Kalkerde . .	24.00	24.20	25.20
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.20	1.00
Salze	0.60	0.60	0.90
Knorpelsubstanz	37.92	32.92	30.00
Fett	0.40	0.50	0.40
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	38.32	33.42	30.40
Anorganische Substanz . .	61.68	66.58	69.60
	100.00	100.00	100.00

22.

Strix Bubo. (mas.) Uhu. (alt.)

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Ulna.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	59.14	57.22	60.23	57.89
Kohlensaure Kalkerde .	8.11	7.99	8.90	8.11
Phosphorsaure Talkerde .	1.13	1.08	1.19	1.20
Salze	0.50	0.55	0.70	0.40
Knorpelsubstanz . .	29.99	32.07	27.99	31.33
Fett	1.13	1.09	0.99	1.07
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.12	33.16	28.98	32.40
Anorganische Substanz .	68.88	66.84	71.02	67.60
	100.00	100.00	100.00	100.00

	Radius.	Metacarpus.	Sternum.	Costa. (a)*)
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57.36	55.75	49.29	50.37
Kohlensaure Kalkerde .	8.00	8.10	7.39	7.90
Phosphorsaure Talkerde	1.00	1.00	0.93	0.98
Salze . . .	0.40	0.52	0.50	0.50
Knorpelsubstanz .	32.17	33.63	40.69	38.72
Fett	1.07	1.00	1.20	1.53
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	33.24	34.63	41.89	40.25
Anorganische Substanz	66.76	65.37	58.11	59.75
	100.00	100.00	100.00	100.00

	Costa. (b)	Furcula.	Scapula.	Clavicula.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	53.28	49.75	55.19	56.75
Kohlensaure Kalkerde .	8.00	7.30	7.59	7.62
Phosphorsaure Kalkerde .	1.20	1.01	0.99	1.07

*) Costa (a) hierunter verstehe ich jenen Theil der Rippen, der an's Sternum gränzt, während unter (b), der den Wirbeln angehörige Theil verstanden ist.

RADCLIFFE

	Costa (b).	Furcula.	Scapula.	Clavicula.
Salze	0.51	0.49	0.57	0.53
Knorpelsubstanz . .	35.57	40.46	34.68	33.02
Fett	1.44	0.99	0.98	1.01
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	37.01	41.45	35.66	34.03
Anorganische Substanz .	62.99	58.55	64.34	65.97
	100.00	100.00	100.00	100.00

	Os ilii.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	49.52	49.61
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.27	7.55
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.90	1.09
Salze	0.41	0.42
Knorpelsubstanz	40.77	40.20
Fett	1.13	1.22
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	41.90	41.42
Anorganische Substanz . . .	58.10	58.58
	100.00	100.00

23.

Strix Noctua (mas.) Steinkautz (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	58.48	59.45	58.23
Kohlensaure Kalkerde .	9.15	9.51	13.30
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	1.60	1.30
Salze	0.90	0.90	0.89
Knorpelsubstanz . .	29.37	27.44	25.38
Fett	1.10	1.10	0.90
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	30.47	28.54	26.28
Anorganische Substanz .	69.53	71.46	73.72
	100.00	100.00	100.00

24.

Falco tinnunculus (mas.) Thurmfalke (jung, aber vollkommen flügg). — Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.13	60.08	62.67
Kohlensaure Kalkerde .	0.77	0.80	0.80
Phosphorsaure Talkerde .	2.11	2.20	2.30
Salze	0.60	0.60	0.70
Knorpelsubstanz . .	35.69	35.62	32.93
Fett . . .	0.70	0.70	0.60
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	36.39	36.32	33.53
Anorganische Substanz .	63.61	63.68	66.47
	100.00	100.00	100.00

25.

Falco buto. (fem.) Gemeiner Aar (alt). Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	56.52	55.96	56.61
Kohlensaure Kalkerde .	9.99	9.07	10.07
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	0.94	0.97
Salze	0.91	0.83	0.85
Knorpelsubstanz . .	30.47	31.99	30.57
Fett	1.11	1.21	0.93
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.58	33.20	31.50
Anorganische Substanz .	68.42	66.80	68.50
	100.00	100.00	100.00

26.

Falco barbatus. Lämmergeier. Der Knochen längere Zeit hindurch aufbewahrt.

	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	60.71
Kohlensaure Kalkerde . .	2.60

	Humerus.
Phosphorsaure Talkerde	1.01
Salze	0.99
Knorpelsubstanz	32.89
Fett	1.80
	100.00
Organische Substanz	34.69
Anorganische Substanz	65.31
	100.00

27.

Falco gallinarius. (fem.) Hühnerhabicht (alt).
Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	61.76	64.39
Kohlensaure Kalkerde	6.66	7.03
Phosphorsaure Talkerde	1.00	0.94
Salze	0.82	0.92
Knorpelsubstanz	28.68	25.73
Fett	1.08	0.99
	100.00	100.00
Organische Substanz	29.76	26.72
Anorganische Substanz	70.24	73.28
	100.00	100.00

Ordnung IV.

Scharrvögel. Rasores.

28.

Phasianus colchicus. (mas.) Gemeiner Fasan. (alt.)
Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	63.02
Kohlensaure Kalkerde	10.68
Phosphorsaure Talkerde	2.36
Salze	0.90

	Femur.
Knorpelsubstanz . .	22.24
Fett	0.80
	100.00
Organische Substanz .	23.04
Anorganische Substanz .	76.96
	100.00

29.

Gallus gallinaceus. (fem.) Haushuhn. (6 Wochen alt.)
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	49.23	47.41	50.96
Kohlensaure Kalkerde	13.72	13.74	15.32
Phosphorsaure Talkerde	1.17	1.13	1.13
Salze . . .	0.80	0.80	0.81
Knorpelsubstanz .	34.18	36.02	30.98
Fett . . .	0.90	0.90	0.80
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	35.08	36.92	31.78
Anorganische Substanz	64.92	63.08	68.22
	100.00	100.00	100.00

30.

Gallus gallinaceus. (mas.) (Sehr alt.)
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.82	59.89	59.50
Kohlensaure Kalkerde	10.89	10.88	10.94
Phosphorsaure Talkerde	1.13	1.20	1.14
Salze . . .	0.97	1.00	0.92
Knorpelsubstanz .	26.17	25.66	26.59
Fett . . .	1.02	1.37	0.91
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	27.19	27.03	27.50
Anorganische Substanz	72.81	72.97	72.50
	100.00	100.00	100.00

31.

Gallopavo americanus (mas.) Truthuhn (2jährig).

Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	56.70	56.42
Kohlensaure Kalkerde . . .	11.05	11.00
Phosphorsaure Talkerde . .	0.94	0.92
Salze	0.82	0.94
Knorpelsubstanz	29.52	29.92
Fett	0.97	0.80
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	30.49	30.72
Anorganische Substanz . .	69.51	69.28
	100.00	100.00

32.

Tetrao Perdix (mas.) Rebhuhn (jung).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57.81	56.52	56.74
Kohlensaure Kalkerde	9.00	9.01	10.01
Phosphorsaure Talkerde	1.02	1.00	1.00
Salze . . .	0.99	0.97	0.99
Knorpelsubstanz .	29.95	31.20	30.26
Fett . . .	1.23	1.30	1.00
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	31.18	32.50	31.26
Anorganische Substanz	68.82	67.50	68.74
	100.00	100.00	100.00

33.

Tetrao Perdix (fem.) (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.78	59.01	60.62

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Kohlensaure Kalkerde	10.12	10.11	10.19
Phosphorsaure Talkerde	1.23	1.30	1.01
Salze . .	1.00	1.00	1.14
Knorpelsubstanz .	26.77	27.49	26.17
Fett . . .	1.10	1.09	0.87
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	27.87	28.58	27.04
Anorganische Substanz	72.13	71.42	72.96
	100.00	100.00	100.00

34.

Tetrao Perdix (mas.) (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	61.00	60.46	62.04
Kohlensaure Kalkerde . .	15.66	15.07	15.33
Phosphorsaure Talkerde . .	1.34	1.32	1.36
Salze	0.73	0.90	0.89
Knorpelsubstanz . . .	19.59	20.35	19.01
Fett	1.68	1.90	1.37
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	21.27	22.25	20.38
Anorganische Substanz . .	78.73	77.75	79.62
	100.00	100.00	100.00

35.

Columba domestica (mas.) Haustaube (jung, kaum flügg).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	52.97	49.67	51.52
Kohlensaure Kalkerde . .	4.39	4.60	5.20
Phosphorsaure Talkerde . .	0.60	0.60	0.90
Salze	0.80	0.90	0.80
Knorpelsubstanz . . .	40.24	43.13	40.78
Fett	1.00	1.10	0.80
	100.00	100.00	100.00

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Organische Substanz . .	41.24	44.23	41.58
Anorganische Substanz . .	58.76	55.77	58.42
	100.00	100.00	100.00

36.

Columba domestica (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	65.81	65.99	66.03
Kohlensaure Kalkerde . .	10.61	10.83	8.01
Phosphorsaure Talkerde . .	0.90	0.81	1.21
Salze	0.90	0.90	0.81
Knorpelsubstanz . . .	20.58	20.37	22.84
Fett	1.20	1.10	1.10
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	21.78	21.47	23.94
Anorganische Substanz . .	78.22	78.53	76.06
	100.00	100.00	100.00

37.

Columba palumbus (mas.) Grösste Holztaube (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	68.84	68.43	68.90
Kohlensaure Kalkerde . .	1.83	1.80	1.86
Phosphorsaure Talkerde . .	3.41	3.51	3.19
Salze	0.81	0.72	0.74
Knorpelsubstanz . . .	24.21	24.64	24.51
Fett	0.90	0.90	0.80
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	25.11	25.54	25.31
Anorganische Substanz . .	74.89	74.46	74.69
	100.00	100.00	100.00

38.

Columba turtur (fem.) Turteltaube (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	82.09	80.01	79.12
Kohlensaure Kalkerde . .	3.30	3.20	3.40
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.10	1.11
Salze	0.60	0.70	0.70
Knorpelsubstanz . . .	12.21	14.19	15.07
Fett	0.80	0.80	0.60
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	13.01	14.99	15.67
Anorganische Substanz . .	86.99	85.01	84.33
	100.00	100.00	100.00

Von der Ordnung V., den Laufvögeln, habe ich nicht einen einzigen Repräsentanten zur Untersuchung erhalten können.

Ordnung VI.

Wadvögel. Grallatores.

39.

Ardea stellaris. (mas.) Grosse Rohrdommel (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Ulna.	Radius.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.02	60.40	60.75	57.57	57.67
Kohlensaure Kalkerde .	8.06	8.60	9.11	8.07	8.03
Phosphorsaure Talkerde	1.10	1.10	1.50	1.11	1.00
Salze . . .	0.70	0.60	0.70	0.59	0.58
Knorpelsubstanz . .	29.62	26.30	26.04	30.22	30.72
Fett	2.50	3.00	1.90	2.44	2.00
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	32.12	29.30	27.94	32.66	32.72
Anorganische Substanz	67.88	70.70	72.06	67.34	67.28
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Metacarpus.	Sternum.	Costae.	Furcula.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.97	49.69	43.69	51.67
Kohlensaure Kalkerde .	8.55	7.90	7.01	8.00
Phosphorsaure Talkerde	1.08	0.99	0.88	0.99
Salze . . .	0.59	0.52	0.47	0.50
Knorpelsubstanz .	28.71	38.56	45.04	36.89
Fett . . .	2.10	2.34	2.91	1.95
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	30.81	40.90	47.95	38.84
Anorganische Substanz	69.19	59.10	52.05	61.16
	100.00	100.00	100.00	100.00

	Scapula.	Clavicula.	Os ilii.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	52.91	53.31	48.97	52.40
Kohlensaure Kalkerde .	8.00	8.00	7.33	8.02
Phosphorsaure Talkerde	0.98	1.00	0.87	1.01
Salze	0.50	0.50	0.40	0.51
Knorpelsubstanz . .	35.60	35.84	39.62	34.86
Fett	2.01	1.35	2.81	3.20
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	37.61	37.19	42.43	38.06
Anorganische Substanz .	62.39	62.81	57.57	61.94
	100.00	100.00	100.00	100.00

40.

Ardea major. (mas.) Grauer Reiher (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	52.04	57.47	57.43
Kohlensaure Kalkerde .	13.20	8.30	10.47
Phosphorsaure Talkerde	0.98	0.91	0.83
Salze	0.60	0.80	0.90
Knorpelsubsanz . .	32.02	31.02	29.27
Fett	1.16	1.50	1.10
	100.00	100.00	100.00

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Organische Substanz .	33.18	32.52	30.37
Anorganische Substanz .	66.82	67.48	69.63
	100.00	100.00	100.00

41.

Scolopax rusticola. (mas.) Waldschnepfe (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	68.14	72.54	73.30
Kohlensaure Kalkerde . .	3.20	4.30	4.60
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.20	1.30
Salze	0.60	0.70	0.76
Knorpelsubstanz . . .	24.66	18.76	18.08
Fett	2.40	2.50	1.96
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	27.06	21.26	20.04
Anorganische Substanz . .	72.94	78.74	76.96
	100.00	100.00	100.00

42.

Tringa Vanellus. Kibitz (jung).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	58.89	66.24
Kohlensaure Kalkerde . .	2.51	2.70
Phosphorsaure Talkerde . .	1.20	1.18
Salze	0.70	0.70
Knorpelsubstanz . . .	34.29	26.68
Fett	2.41	2.50
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	36.70	29.18
Anorganische Substanz . .	63.30	70.82
	100.00	100.00

43.

Tringa Vanellus. (mas.) alt.

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	70.18	70.01	68.09
Kohlensaure Kalkerde .	7.21	7.42	7.10
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	1.10	1.10
Salze	0.60	0.60	0.70
Knorpelsubstanz . . .	19.81	18.67	21.91
Fett	1.20	2.20	1.10
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	21.01	20.87	23.01
Anorganische Substanz .	78.99	79.13	76.99
	100.00	100.00	100.00

44.

Tringa ochropus. (mas.) Wasserläufer (alt).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	57.36	59.56	63.84
Kohlensaure Kalkerde	8.11	8.09	9.22
Phosphorsaure Talkerde	0.70	0.73	0.91
Salze	0.84	0.91	0.83
Knorpelsubstanz .	30.65	27.70	22.84
Fett	2.34	3.01	2.36
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	32.99	30.71	25.20
Anorganische Substanz	67.01	69.29	74.80
	100.00	100.00	100.00

45.

Fulica atra. (fem.) Blässhuhn (alt).

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	62.91
Kohlensaure Kalkerde .	6.05

	Femur.
Phosphorsaure Talkerde	0.94
Salze	0.76
Knorpelsubstanz . .	27.21
Fett	2.13
	100.00
Organische Substanz .	29.34
Anorganische Substanz	70.66
	100.00

Ordnung VII.

Schwimmvögel. Natatores.

46.

Anas Boschas domestica. (mas.) Hausente (jung).

Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.42	59.85	61.78
Kohlensaure Kalkerde .	6.27	6.30	6.29
Phosphorsaure Talkerde	1.00	1.07	1.12
Salze . . .	0.53	0.83	0.84
Knorpelsubstanz . .	30.43	30.40	29.20
Fett	1.35	1.55	0.77
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.78	31.95	29.97
Anorganische Substanz	68.22	68.05	70.03
	100.00	100.00	100.00

47.

Anas fuligula. (fem.) Reiherente (alt).

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	61.74	63.06
Kohlensaure Kalkerde .	8.84	8.88
Phosphorsaure Talkerde .	0.92	0.91
Salze	0.83	0.89

	Femur.	Humerus.
Knorpelsubstanz . .	25.85	24.71
Fett	1.82	1.55
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	27.67	26.26
Anorganische Substanz .	72.33	73.74
	100.00	100.00

48.

Anas crecca. (mas.) Krickente (alt).

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.10	60.62
Kohlensaure Kalkerde .	10.00	10.09
Phosphorsaure Talkerde	1.07	1.05
Salze	0.92	0.98
Knorpelsubstanz . .	27.25	25.81
Fett	1.66	1.45
	100.00	100.00
Organische Substanz .	28.91	27.26
Anorganische Substanz .	71.09	72.74
	100.00	100.00

49.

Anas Anser. (mas.) Gans. (Jung, etwa $^1/_4$ Jahr alt.) Frische Knochen.

	Femur.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	60.00	58.01
Kohlensaure Kalkerde .	5.54	5.09
Phosphorsaure Talkerde	0.73	0.71
Salze	0.82	0.80
Knorpelsubstanz . .	31.20	34.26
Fett	1.71	1.13
	100.00	100.00
Organische Substanz .	32.91	35.39
Anorganische Substanz .	67.09	64.61
	100.00	100.00

50.

Anas Anser. (fem.) Alt, angeblich 15 Jahre alt.
Frische Knochen.

	Femur.	Tibia.	Humerus.	Vertebrae.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	55.52	56.00	55.91	45.01
Kohlensaure Kalkerde .	13.68	14.06	14.06	11.37
Phosphorsaure Talkerde	1.00	1.20	1.10	0.88
Salze	0.41	0.51	0.50	0.50
Knorpelsubstanz . .	28.54	27.10	27.69	40.43
Fett	0.85	1.13	0.74	1.81
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	29.39	28.23	28.43	42.24
Anorganische Substanz .	70.61	71.77	71.57	57.76
	100.00	100.00	100.00	100.00

	Os occipitis.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	47.63
Kohlensaure Kalkerde .	13.00
Phosphorsaure Talkerde	1.00
Salze . . .	0.48
Knorpelsubstanz . .	36.98
Fett	0.91
	100.00
Organische Substanz .	37.89
Anorganische Substanz	62.11
	100.00

51.

Cygnus Olor. Gemeiner Schwan (alt).
Die Knochen von einem längere Zeit hindurch aufbewahrten Skelet.

	Femur.	Tibia.	Humerus.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	59.49	59.31	59.81
Kohlensaure Kalkerde .	10.00	11.00	11.00
Phosphorsaure Talkerde .	0.86	0.96	0.90
Salze	0.75	0.80	0.84

anorganische Substanz als andere haben. Es ist diess am meisten der Fall bei den Scharrvögeln, und von diesen haben wieder die Wildhühner und Tauben die grösste Menge. Ihnen folgen die Wadvögel. Den geringsten Gehalt haben die Klettervögel. Auch die eigentlichen Fleischfresser haben, gegen die andern Ordnungen gehalten, keine bedeutende Menge, und weniger als die Insekten fressenden Vögel.

Es scheint, als wenn bei den Vogelknochen diese Unterschiede mehr in die Augen fallend seyen, als bei denen der Säugethiere. Im Allgemeinen aber stellt sich heraus, dass erstere mehr Knochenerde haben, als letztere, und bei einzelnen Individuen sich für die Vögel, auch abgesehen von diesem Verhältnisse, eine viel grössere Menge von Knochenerde findet, als bei den Säugethieren.

Bei *Lepus timidus* wurde 75.15 anorganische Substanz gefunden, und diess ist die höchste für die Säugethiere erhaltene Zahl, bei *Tetrao Perdix* 79.62 pCt., bei *Columba turtur* 84.33 pCt. und bei *Scolopax rusticula* 79.96.

Mögen auch einzelne Differenzen wieder auf Rechnung der Individualität zu setzen seyn, so spricht doch die Mehrzahl der gemachten Erfahrungen für das so eben Ausgesprochene.

Organische und anorganische Substanz in Bezug auf das verschiedene Alter.

Was oben von den Säugethieren in diesem Betreffe gesagt wurde, gilt auch hier von den Vögeln. Junge Thiere haben weniger Knochenerde als ältere. —

Schon vollkommen flugfertige Vögel, die nicht mehr von den Alten gefüttert werden, zeigen oft noch bedeutende Unterschiede, so beim Buntspecht das junge Thier 56.70 pCt., das alte 75.60 pCt. anorganische Substanz. Beim Haussperling zeigt sich dieselbe Zunahme, doch tritt auch hier wieder hervor, dass einzelne Exemplare eine schnellere Zunahme, als andere derselben Art zeigen. So hatte der Humerus, 14 Tage aus dem Ei geschlüpfter Sperlinge, 58.12 pCt., das Femur und die Tibia 53.91 pCt., das Femur vollkommen flügger Vögel 54.47 pCt.,

der Humerus, in demselben Jahre ausgebrüteter, aber erst im December, also 5 Monate später getödteter Thiere, nur 53.33 pCt. für das Femur und 58.99 für den Humerus.

Ich möchte indess fast glauben, dass die Knochen der Nestflüchter früher an anorganischer Substanz zunehmen, als die der Nesthocker. Es scheint diess hervor zu gehen aus den Knochen der jungen Hühner und Tauben, von welchen letztere, obgleich in gleichem Alter, doch fast 10 pCt. Knochenerde weniger zeigen als erstere. Die Hühner nämlich: Femur 64.92 pCt. und Humerus 68.22, *(Gallus gallinaceus)* und Femur 68.82 pCt., Humerus 68.74 pCt. *(Tetrao Perdix)*. *Columba domestica* aber für das Femur 58.76 pCt. und für den Humerus 58.42 pCt.

In der That kann diess auch nicht auffallend erscheinen, wenn man bedenkt, dass die Einen, kaum dem Ei entschlüpft, schon auf den Gebrauch ihrer Glieder hingewiesen sind, ja ihre Nahrung sich selbst suchen müssen, während die Andern noch hülflos und fötusartig im Neste verweilen.

Auch bei den Sumpf- und Wasservögeln, die Nestflüchter sind, tritt, wie die Analysen zeigen, der bezeichnete Fall ein.

Gegenseitiges Verhältniss organischer und anorganischer Substanz bei einem und demselben Individuum.

Wie sich oben bei den Säugethieren zeigte, dass das Femur bei dem grössten Theile derselben den grössten Gehalt an anorganischer Substanz besitzt, so ergiebt sich hier bei den Vögeln, dass diess beim Humerus der Fall ist, und dieses Ueberwiegen der Knochenerde tritt bei einigen Familien und Arten für den bezeichneten Knochen deutlicher hervor, als dort beim Femur. Wie ich schon oben erwähnte, scheint es, als könne theilweise die Eintheilung in natürliche Familien, wie solche von den Zoologen entworfen worden ist, auch durch die Chemie nachgewiesen werden.

Die Röhrenknochen im Allgemeinen haben bei den Vögeln eben so wie bei den Säugethieren mehr anorganische Substanz

Ordnungen gegeben haben, so ziemlich zusammen, wenn gleich die Gesammtzahl der Analysen an und für sich nicht bedeutend ist.

Phosphorsaure Kalkerde, Kohlensaure Kalkerde, Phosphorsaure Talkerde.

Wie bei den Säugethieren, so ist auch bei den Vögeln die Menge des kohlensauren Kalkes bei einem und demselben Individuum in allen Knochen in so ferne dieselbe, dass sie mit der Gesammtmenge der anorganischen Substanz überhaupt steigt oder fällt, während sich bei mehreren Individuen einer Familie, und selbst derselben Art, bedeutende Unterschiede zeigen.

Es lassen sich für die einzelnen Ordnungen nicht wohl ungezwungene Mittel aufstellen, da das Verhältniss des kohlensauren Kalkes unter diesen selbst zu bedeutend schwankt, und bei manchen Arten, die, welche ich für die Säugethiere als die grösste gefunden habe, bei weitem übersteigt.

Es bleibt sich dieselbe bei den Klettervögeln so ziemlich gleich, 6 bis 8 pCt. für alte Thiere.

Bei den Gangvögeln findet sich schon als geringster Gehalt 3.92 pCt., für *Sturnus vulgaris*, und 21.11 pCt. für *Corvus Pica*, (Tibia).

Unter den Raubvögeln finden wir bei *Falco gallinarius* 7.03 pCt. und für *Strix Aluco* die bedeutende Menge von 25.20 pCt.

Zwar hat der Humerus von *Falco barbatus* nur 2.60 pCt. und jener von *Falco tinnunculus* nur 0.80 pCt., aber ich vermuthe schon der geringen Menge anorganischer Bestandtheile überhaupt, dass das erstere Thier ein junges Exemplar war, und bei dem zweiten weiss ich es gewiss.

Unter den Scharrvögeln zeigen die Hühner ein ziemlich gleiches Verhältniss, etwa 10 pCt. als Minimum und für das Maximum 15 pCt. Als Mittel ergiebt sich aus allen Analysen 12.26 pCt. Die Tauben, wenigstens die wilden, haben nur wenig kohlensauren Kalk trotz der sehr bedeutenden Menge

von Knochenerde überhaupt. Die Haustauben nähern sich wieder den Hühnern.

Bei den Wadvögeln hat *Scolopax rusticula* mit 4.60 pCt., die wenigste und *Ardea major* mit 10.47 pCt., die meiste kohlensaure Kalkerde. Bei diesem letzten Thiere aber hat das Femur, obgleich dasselbe weniger anorganische Bestandtheile, als der Humerus hat, doch 2.73 pCt. kohlensauren Kalk mehr, als der Humerus. Diess kann aber übrigens auch ein Beobachtungsfehler gewesen seyn.

Für die Schwimmvögel, welche keine sehr bedeutende Unterschiede zeigen, ergiebt sich als Mittel 11.0 pCt. Wie bei den Säugethieren, so findet man auch bei den Vögeln, dass junge Thiere weniger kohlensaure Kalkerde haben, als ältere derselben Art. —

Was bei den Säugethieren in Betreff der phosphorsauren Talkerde gesagt worden ist, und eben so auch das über die in Wasser löslichen Salze, findet hier ebenfalls seine Anwendung.

Fett.

Fast auf gleiche Weise verhält es sich mit dem Fette. Es scheint die Menge desselben, welche in den Knochen gefunden wird, grossentheils von dem mehr oder weniger im ganzen Organismus des Individuums verbreiteten Fett abzuhängen.

Meist hat der Humerus etwas weniger Fett, als die übrigen Knochen der Extremitäten. Aber stets, wird die innere Höhle auch vollkommen markfrei und trocken gefunden, und hat der Knochen selbst äusserlich auch nicht die mindesten Anzeichen von Fett, findet man doch dasselbe, wenn man den Knochen mit Aether behandelt.

Die Fleischfresser haben, wie es scheint, etwas weniger Fett, als die Körnerfressenden und solche, welche sich von Insecten nähren. Aber diese Unterschiede betragen im Allgemeinen nicht viel.

Merklicher ist der grössere Fettgehalt der Knochen jener Vögel, die im Wasser leben oder doch von Zeit zu Zeit sich in demselben aufhalten. Schon das Aeussere der Knochen vieler Arten derselben lässt diess deutlich wahrnehmen.

Die kurzen Knochen haben hier ebenfalls, wie bei den Säugethieren, die grösste Menge Fett, und während ich im Humerus am wenigsten davon gefunden habe, hat die Tibia grösstentheils unter den Knochen der Extremitäten den stärksten Gehalt.

Ganz junge Thiere haben wenig Fett in allen Knochen, aber es scheint sich dasselbe schnell zu vermehren.

Reptilien.

Reptilien.

Bei der jetzt folgenden Klasse der Wirbelthiere, der Reptilien, war es mir nicht möglich, das hinlängliche Material aufzutreiben, um wenigstens die Hauptgeschlechter repräsentirt zu sehen. Deutschland ist arm an Thieren dieser Art, und speciell ist diess der Fall in der Gegend Frankens, die ich bewohne. Ich habe auf diese Weise nur wenig frische Knochen erwerben können.

Mehreres verdanke ich der Güte verehrter Freunde, Einiges wurde durch Händler bezogen; die meisten ausländischen Exemplare aber hatten wohl längere oder kürzere Zeit in Weingeist gelegen. Das Nöthige hierüber werde ich bei den einzelnen Analysen selbst erwähnen.

Ordnung I.

Froschartige. Batrachii.

1.

Lirenodendron Axolotel. (Stegoporus pisciformis.)

Es ist diess die Art, die in den Seen von Mexico vorkommt. Ich habe das Skelet erhalten, aber das Thier selbst hatte, wie es scheint, während der Ueberfahrt in Weingeist gelegen und war erst später skeletisirt worden. Es wurden zur Analyse die Rückwirbel allein, und eben so die Knochen der Extremitäten für sich untersucht.

	Vertebrae.	Knochen der Extremitäten.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	45.84	47.42
Kohlensaure Kalkerde .	2.78	2.78
Phosphorsaure Talkerde	0.77	0.90
Kohlensaures u. schwefelsaures Natron .	0.62	0.63
Chlornatrium . .	Spur	Spur
Knorpelsubstanz . .	48.00	47.20
Fett	1.99	1.07
	100.00	100.00
Organische Substanz .	49.99	48.27
Anorganische Substanz	50.01	51.73
	100.00	100.00

2.

Salamandra terrestris. Erdsalamander.

Das Thier war im Steigerwalde gefangen worden. Es starb, nachdem es 4 Wochen in feuchtem Moose aufbewahrt worden war, ohne dass es Nahrung zu sich genommen hätte. Ich glaube indess nicht, dass es Hungers gestorben ist, denn ein anderes Exemplar derselben Art, welches ich bei Streitberg gefangen habe, lebt jetzt schon 3 Jahre und ist munter, in so fern die trägen Bewegungen dieser Thiere diesen Ausdruck verdienen. Aber es hungert, besonders im Winter, wo seine Kost, Regenwürmer, nicht stets zu haben sind, oft Monate lang, ohne zu schlafen oder zu erstarren.

Es wurden die Knochen der Extremitäten untersucht, und die Rückwirbel zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	53.89
Kohlensaure Kalkerde	2.46
Phosphorsaure Talkerde	1.07
Schwefelsaures u. kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.82
Knorpelsubstanz	38.64
Fett	3.12
	100.00

Organische Substanz	41.76
Anorganische Substanz	58.34
	100.00

3.

Triton cristatus. Wassersalamander.
Gleich nach dem Einfangen getödtet.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas	Femur, Humerus, Tibia.
Fluorcalcium . . .	51.31
Kohlensaure Kalkerde . .	1.09
Phosphorsaure Talkerde . .	1.03
Schwefelsaures u. kohlensaures Natron	09.0
Chlornatrium . . .	Spur
Knorpelsubstanz . . .	43.45
Fett	2.22
	100.00
Organische Substanz . .	45.67
Anorganische Substanz . .	54.33
	100.00

4.

Pipa. Wabenkröte (Oken).

Knochen von einem Exemplare, das in Weingeist gelegen hatte.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas	Femur.	Humerus.
Fluorcalcium . . .	56.19	56.59
Kohlensaure Kalkerde . .	5.37	5.32
Phosphorsaure Talkerde . .	1.42	1.37
Kohlensaures, schwefelsaures Natron, und Chlornatrium . .	0.66	0.69
Knorpelsubstanz . . .	32.14	31.83
Fett	4.22	4.20
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	36.36	36.03
Anorganische Substanz . .	63.64	63.97
	100.00	100.00

5.

Bufo cinereus. Gemeine Landkröte.

(Grosses Thier, scheinbar alt.)

Frischer Knochen.

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	57.70
Kohlensaure Kalkerde . . .	4.97
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.74
Kohlensaures Natron, Chlornatrium . .	0.80
Knorpelsubstanz	31.49
Fett	4.30
	100.00
Organische Substanz	35.79
Anorganische Substanz . . .	64.21
	100.00

6.

Rana dorsata. Gemeiner Hornfrosch.

Brasilien.

Ich erhielt ein Skelet, vermag aber nicht anzugeben, ob das Thier, ehe es skeletisirt wurde, in Weingeist gelegen hatte.

	Femur.	Humerus.	Schädel-Knochen.	Becken-Knochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium .	56.53	57.74	58.64	56.77
Kohlensaure Kalkerde .	2.00	2.13	2.30	2.29
Phosphorsaure Talkerde .	1.77	1.77	1.69	1.99
Kohlens., schwefels. Natron .	1.03	1.06	1.07	1.05
Chlornatrium	Spur	Spur	Spur	Spur
Knorpelsubstanz . .	30.67	29.60	28.70	28.99
Fett	8.00	7.70	7.60	8.91
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	38.67	37.30	36.30	37.90
Anorganische Substanz .	61.33	62.70	63.70	62.10
	100.00	100.00	100.00	100.00

7.

Rana esculenta. Wasserfrosch.

Frische Knochen.

Sehr grosses, und wahrscheinlich altes Thier.

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium . . .	59.48	59.73
Kohlensaure Kalkerde . . .	2.25	2.24
Phosphorsaure Talkerde . .	0.99	0.97
Kohlensaures Natron, Chlornatrium	1.78	1.90
Knorpelsubstanz	30.19	29.16
Fett	5.31	6.00
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	35.50	35.16
Anorganische Substanz . .	64.50	64.84
	100.00	100.00

8.

Rana esculenta.

Frische Knochen.

Junges Thier, was kaum noch seine halbe Grösse erreicht hatte. Es wurde, so wie das vorhergehende, im Mai gefangen.

	Femur.	Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium . . .	60.33	60.03
Kohlensaure Kalkerde . . .	2.07	2.10
Phosphorsaure Talkerde. . .	1.01	1.09
Kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.77	0.91
Knorpelsubstanz	30.71	30.84
Fett	5.11	5.03
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	35.82	35.87
Anorganische Substanz . .	64.18	64.13
	100.00	100.00

9.

Hyla arborea. Gemeiner Laubfrosch.

Frischer Knochen.

Vollkommen erwachsenes Thier. Im Mai gefangen.

	Femur, Tibia.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59.94
Kohlensaure Kalkerde	1.79
Phosphorsaure Talkerde	0.92
Kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.98
Schwefelsaures Natron	Spur
Knorpelsubstanz	30.65
Fett	5.72
	100.00
Organische Substanz	36.37
Anorganische Substanz	63.63
	100.00

Schlangen. Ophidii.

10.

Coluber Natrix. Ringelnatter.

Frische Knochen.

Das Alter des Thieres genau zu bestimmen, dürfte schwer fallen. Es wurde Ende Juni gefangen, und hatte eine Grösse von 3.5′ erreicht.

	Rückenwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	59.41
Kohlensaure Kalkerde	7.82
Phosphorsaure Talkerde	1.00
Kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.73
Schwefelsaures Natron	Spur
Knorpelsubstanz	24.93
Fett	6.11
	100.00
Organische Substanz	31.04
Anorganische Substanz	68.96
	100.00

11.

Giftschlange.

Ich habe diese Schlange von einem Naturalienhändler erhalten, der mir selbe nicht benennen konnte. Ich selbst vermochte sie ebenfalls nicht zu bestimmen. Sie war in Weingeist gelegen. Sie hatte Schuppen auf dem Kopfe und ziemlich stumpfen Schwanz, war auf dem Rücken dunkelblau, auf dem Bauche weisslich mit dunklen Seitenstreifen und besass deutliche Giftzähne. Ihre Grösse betrug 1.5′. Das Alter konnte natürlich auf keinerlei Weise bestimmt werden.

	Rückenwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	60.56
Kohlensaure Kalkerde . . .	5.33
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.82
Schwefelsaures, kohlensaures Natron .	0.60
Chlornatrium	Spur
Knorpelsubstanz	31.68
Fett	1.01
	100.00
Organische Substanz . . .	32.69
Anorganische Substanz . . .	67.31
	100.00

12.

Elaps corallinus. Corallenotter.

Das Exemplar hatte in Weingeist gelegen.

	Rückenwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	51.42
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.93
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.73
Schwefels., kohlens. Natron, Chlornatrium	0.91
Knorpelsubstanz	37.01
Fett	2.00
	100.00
Organische Substanz	39.01
Anorganische Substanz . . .	60.99
	100.00

Die Knochen des Kopfes gaben nach Entfernung der Zähne:

Organische Substanz	36.27
Anorganische Substanz . . .	63.73
	100.00

Die Rippen:

Organische Substanz	35.78
Anorganische Substanz . . .	64.22
	100.00

Eidechsen. Saurii.

13.

Anguis fragilis. Blindschleiche.

Starkes Exemplar von 16″ Länge. Die Knochen wurden sogleich, nachdem das Thier getödtet worden war, in Untersuchung genommen.

	Rückenwirbel.
Phosphors. Kalkerde mit Fluorcalcium .	47.52
Kohlensaure Kalkerde . . .	6.92
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.11
Kohlensaures Natron, Chlornatrium .	0.90
Schwefelsaures Natron . . .	Spur
Knorpelsubstanz	36.18
Fett	7.37
	100.00
Organische Substanz . . .	43.55
Anorganische Substanz . . .	56.45
	100.00

14.

Anguis fragilis.

Dieses Exemplar, eben so wie das vorhergehende ein Weibchen, hatte nur 11″ Länge, und war verhältnissmässig schmächtiger. Beide waren im Juni gefangen worden.

	Rückenwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	49.13
Kohlensaure Kalkerde . . .	5.99

Phosphorsaure Talkerde . . .	1.00
Kohlens., schwefels. Natron, Chlornatrium	1.20
Knorpelsubstanz	35.79
Fett	6.89
	100.00
Organische Substanz	42.68
Anorganische Substanz . . .	57.32
	100.00

15.

Chamaeleo africanus. Chamäleon.

Ich erhielt die Knochen der Extremitäten, welche zusammen untersucht wurden. Ob selbe früher in Weingeist aufbewahrt worden waren, kann ich nicht angeben.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	39.34
Kohlensaure Kalkerde	3.00
Phosphorsaure Talkerde	1.36
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	1.52
Knorpelsubstanz	51.66
Fett	3.12
	100.00
Organische Substanz	54.78
Anorganische Substanz	45.22
	100.00

Ein anderes Exemplar derselben Art erhielt ich getrocknet. Wahrscheinlich hatte es jedoch früher in Weingeist gelegen. Es wurde erhalten:

	Knochen der Extremitäten.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium .	38.54
Kohlensaure Kalkerde . . .	2.66
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.07
Kohlensaures, schwefelsaures Natron . .	1.02
Chlornatrium	Spur
Knorpelsubstanz	53.07
Fett	3.64
	100.00

	Knochen der Extremitäten.
Organische Substanz	56.71
Anorganische Substanz . . .	43.29
	100.00

	Rückenwirbel.
Organische Substanz	58.30
Anorganische Substanz . . .	41.70
	100.00

	Kopfknochen.
Organische Substanz	56.23
Anorganische Substanz . . .	43.77
	100.00

16.

Lacerta agilis. Graue, gemeine Eidechse.

Grosses, jedenfalls vollkommen ausgewachsenes Exemplar. Im Juli gefangen. Die Knochen frisch zur Analyse verwendet.

	Femur.	Humerus.
Phospborsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	45.48	46.65
Koblensaure Kalkerde . . .	5.70	5.09
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.02	1.28
Kohlensaures Natron, Chlornatrium .	1.13	1.08
Schwefelsaures Natron . . .	Spur	Spur
Knorpelsubstanz	42.39	41.84
Fett	4.28	4.11
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	46.67	45.95
Anorganische Substanz . . .	53.33	54.05
	100.00	100.00

Die Knochen der Extremitäten mehrerer zusammen genommenen jungen Eidechsen derselben Art, welche noch nicht ihre halbe Grösse erreicht hatten, gaben:

Organische Substanz . .	47.91
Anorganische Substanz . .	52.09
	100.00

Schildkröten. Chelonii.

17.

Testudo graeca. Gemeine Landschildkröte.

Ich habe mehrere dieser Thiere lebend aus Triest erhalten, allein sie nahmen durchaus keine Nahrung zu sich und verhungerten nach einander im Verlaufe von 5 — 7 Monaten. Ein anderes Exemplar derselben Art, welches aus Griechenland, jedoch ganz jung, nach Deutschland gebracht worden war, verschmähte keine Kost, frische und gekochte Vegetabilien, Fleisch, ebenfalls roh und gekocht, und wuchs zusehends. Ich habe selbes 3 Jahre lang in der Stube erhalten, und es verunglückte zuletzt durch einen Zufall. Ein Stück des Femur dieses letzteren Thieres gab

Organische Substanz .	32.97
Anorganische Substanz	67.03
	100.00

Von den Schildkröten aus Triest erhielt ich:

	Femur.	Humerus.	Clavicula.
Phosphorsaure Kalkerde und Fluorcalcium .	52.66	53.82	51.91
Kohlensaure Kalkerde .	12.43	12.42	12.31
Phosphorsaure Talkerde .	0.83	1.02	0.92
Kohlensaures, schwefelsaures Natron, Chlornatrium .	0.99	0.92	1.02
Knorpelsubstanz . . .	31.75	30.82	32.57
Fett . . .	1.34	1.00	1.27
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	33.09	31.82	33.84
Anorganische Substanz .	66.91	68.18	66.16
	100.00	100.00	100.00

	Scapula.	Vertebrae.	Unterer Theil der Schale.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium .	51.31	47.97	50.30
Kohlensaure Kalkerde .	11.93	11.62	11.77
Phosphorsaure Talkerde .	0.99	0.96	0.90

	Scapula.	Vertebrae.	Unterer Theil der Schale.
Kohlensaures, schwefelsaures Natron, Chlornatrium	1.00	0.92	0.95
Knorpelsubstanz . .	33.51	37.40	35.06
Fett	1.26	1.13	1.02
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	34.77	38.53	36.08
Anorganische Substanz .	65.23	61.47	63.92
	100.00	100.00	100.00

Die Femora der andern Schildkröten zeigten fast dieselbe Menge von organischer und anorganischer Substanz, und es haben mithin die Knochen durch das lange Hungern der Thiere an keinem dieser beiden Hauptbestandtheile einen Verlust erlitten, denn auch ihr Volumen erschien unverändert, und es kann mithin nicht Knorpel und Knochenerde zugleich verschwunden seyn. Anders war es übrigens mit den Weichtheilen, indem die Thiere nach dem Tode fast mumienartig vertrocknet erschienen.

Es sind meines Wissens bis jetzt nur wenig Knochen von Reptilien untersucht worden. Die einzigen, mir bekannt gewordenen und in Handbüchern angeführten Analysen betreffen nur den Gehalt an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke und an organischer und anorganischsr Substanz. Es sind folgende:

	Phosphorsaure Kalkerde.	Kohlensaure Kalkerde.
Frosch . .	95.2	2.4

Fernandes de Barros.

	Organ. Substanz.	Anorg. Substanz.
Röhrenknochen der *Lacerta iguana* *)	40.0	60.0
Rippen des Python . . .	50.0	50.0
Schaale der Landschildkröte .	42.5	57.5

Sebastian.

*) In einigen chemischen Schriften findet sich ignana. Wahrscheinlich ein Druckfehler, von einem Werke in das andere übergegangen. Indem ich mich gegen den Verdacht der Kleinlichkeit verwahre, als wolle ich ähnliche Fehler rügen, bemerke ich diess nur hier deswegen, damit nicht mir etwa ein ähnlicher Vorwurf gemacht werde.

Wenn es erlaubt ist, aus diesen wenigen vorhandenen Untersuchungen Schlüsse zu ziehen, so wäre vielleicht folgendes aufzustellen:

Unter den Batrachiern haben die eigentlichen Frösche die meisten Knochenerde, von Femur ausgegangen: 61.3 — 64.5 pCt.

Die Molche, Salamander, haben weniger: 51.7 — 58.2.

Bei den Schlangen fand sich als grösster Gehalt von Knochenerde: 68.9, welche Zahl dem der warmblütigen Thiere gleich kommt.

Die Eidechsen haben wieder weniger, die höchste Zahl ist 57.3, Rückenwirbel von *anguis fragilis*.

Die Schildkröten, von denen ich übrigens nur eine Species habe untersuchen können, nähern sich wieder, in Bezug auf den Gehalt an anorganischen Bestandtheilen, den warmblütigen Thieren, nämlich 67.0 pCt.

Was das gegenseitige Verhältniss der thierischen Substanz und der Knochenerde in den einzelnen Knochen betrifft, so scheint ein ähnliches Verhältniss, wie bei den warmblütigen Thieren zu herrschen. Die Knochen der Extremitäten haben mehr Knochenerde, als die des Rumpfes. Es wurden nur in einigen Fällen Femur und Humerus desselben Thieres untersucht, und bei diesen ergab sich, dass der Humerus mehr Knochenerde, als das Femur hatte. Dass diess durchschnittlich oder stets der Fall sey, will ich nicht behaupten.

Im Allgemeinen aber kann angenommen werden, dass die Reptilien, gegen die Säugethiere und Vögel genommen, weniger anorganische Substanz als diese in den Knochen haben. Was in diesem Betreffe das Alter der Thiere dieser Klasse anbelangt, so scheint es sehr schwierig, Vergleichungen anstellen zu können. Ich glaube, dass man nur von wenigen derselben mit Sicherheit weiss, welches Alter sie bei günstigen Verhältnissen eigentlich erreichen können. Haben die, welche Metamorphosen unterworfen sind, diese einmal überstanden, so hat man, ihre relative Grösse abgerechnet, wenig Anhaltspunkte, solches zu bestimmen. Bei den Reptilien, welche ich seit mehreren Jahren unterhalten habe, hatte ich stets Gelegenheit zu beobachten, dass

ihr Wachsthum fast gänzlich von guter oder schlechter Fütterung abhängt. Man kann Jahre lang z. B. Wasserfrösche, die etwa ihre halbe Grösse erreicht haben, mit wenigen Fliegen am Leben erhalten, aber sie wachsen kaum merklich von der Stelle, während bei reichlichem Futter, trotz der Gefangenschaft, andere zugleich mit ihnen eingefangene Exemplare ihre normale Grösse erreichen. Es kann mithin selbst von der Grösse der Thiere nicht immer mit Sicherheit auf ihr Alter geschlossen werden.

Bei den wenigen der vorstehenden Versuche, wo jüngere, wenigstens kleinere Exemplare derselben Art zugleich mit ausgewachsenen untersucht wurden, war das gegenseitige Verhältniss an Knochenerde und Knorpel fast gleich, ja bei dem kleineren Exemplare von *anguis fragilis* überwog die Knochenerde noch um einiges. Es scheinen mithin die Knochen der Reptilien bald ihren normalen Gehalt an anorganischer Substanz zu erreichen. Der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde erreicht bei den Molchen nicht 3.0 pCt. Die Bufonen haben, wenigstens zum Theil etwas mehr, die Frösche wieder weniger.

Bei den Schlangen nimmt mit der Knochenerde überhaupt, auch der Gehalt an kohlensaurer Kalkerde zu.

Die Eidechsen lassen in dieser Beziehung kein bestimmtes Verhältniss erkennen. Der procentische Gehalt des kohlensauren Kalkes wechselt zwischen 2,6 — 7.9 pCt. *Chamaeleon africanus* und *Anguis fragilis*.

Die grösste Menge desselben haben die Schildkröten. Aber es ist wahrscheinlich, dass, wie bei den Säugethieren und Vögeln, selbst bei den Individuen einer und derselben Art die Menge dieses Salzes wechselt.

Die phosphorsaure Talkerde verhält sich ebenfalls wie bei den Knochen der höher stehenden Thiere. Ihre Menge steigt und fällt im Allgemeinen mit der Zu- und Abnahme der Knochenerde selbst, und betrug nur in einem Falle, bei dem Becken-

knochen von *Rana dorsata*, fast 2.0 pCt., was leicht ein Beobachtungsfehler seyn kann.

Was die durch Wasser ausziehbaren Salze betrifft, so ist ihr quantitatives Verhältniss ebenfalls wie das der Säugethiere und Vögel, aber man findet bei den meisten derselben schwefelsaures Natron, und da sich solches beim Auflösen des ungeglühten Knochens in Salzsäure auch findet, wenn man die Knochen vorher längere Zeit mit Wasser behandelt hat, und dessen Menge auch grösser ist, als ich es bei den Knochen der anderen Thiere gefunden habe, so glaube ich, dass man annehmen darf, dass solches in den Knochen der Reptilien vorkömmt.

Chlornatrium habe ich stets nur sehr wenig in denselben gefunden, bisweilen nur Spuren, die zweifelhaft erschienen. Wenn die wenigen vorliegenden Analysen zu einem derartigen Schlusse berechtigen, so hat es fast das Ansehen, als sey die schon bei den Säugethieren und Vögeln geringe Menge desselben, bei den Reptilien durch schwefelsauren Natron ersetzt, oder wenigstens grossentheils verdrängt.

Die phosphorsaure Kalkerde ist stets $\dot{C}a^{8} + \ddot{P}^{3}$.

Ich habe nicht alle Knochen, deren Analysen ich im Vorstehenden angegeben habe, auf Fluor untersucht, aber ich fand diesen Körper bei allen Versuchen, die ich mit solchen Quantitäten anstellte, welche einen Erfolg möglich scheinen liessen, und ich habe daher, wie bei den höher stehenden Thieren, auch überall eine kleine Menge Fluorcalcium angegeben, da sich durch Analogie wohl schliessen lässt, dass solches auch da anwesend, wo es nicht direct gefunden wurde.

Fett enthalten die Reptilienknochen, jedenfalls etwas mehr als die Knochen der Säugethiere und Vögel, aber es muss ein Umstand in Betracht gezogen werden, der die Menge des Fettes etwas grösser erscheinen lässt, als sie in der That ist. Es ist diess die Kleinheit der meisten Knochen, die mir zu Gebot

standen, und welche verhinderte, dieselben so vollständig von der spongiösen Substanz und dem inneren Markfette mechanisch zu trennen, wie solches bei den Knochen grösserer Thiere geschehen konnte. Meine Geschicklichkeit reichte nicht hin, die Rippen des *Axalotl* oder der *Lacerta agilis*, welche die Dicke einer Nähnadel kaum erreichen, von der zelligen Substanz zu befreien, wenn diess gleichwohl mit den Röhrenknochen, so gut es anging, geschah, und es musste mithin wohl etwas Fett mehr gefunden werden.

In Betreff der Knorpelsubstanz der Reptilienknochen wird weiter unten Einiges zur Sprache kommen.

Fische.

Fische.

Was oben bei den Reptilien gesagt wurde, in Beziehung auf Spärlichkeit des Materials, muss auch hier, entschuldigend, wiederholt werden.

Es konnten nur für wenige Familien Repräsentanten erhalten werden, und so haben Vergleichungen nur geringen Werth. Indessen werde ich, nachdem die Ergebnisse der Analysen mitgetheilt worden sind, doch einige Bemerkungen beifügen.

Vorläufig bemerke ich indessen noch, dass eben so wenig, wie bei den Reptilien, alle Knochen mechanisch hinlänglich vom Fette befreit werden konnten. Dieser Umstand, und der, dass die Menge des Fettes bei manchen Fischen sehr bedeutend ist, bewogen mich, den Analysen jedesmal die auf 1.00 berechnete Menge des Knorpels und der Knochenerde allein beizufügen.

Knorpelfische. Chondracanthi.

1.

Petromyzon fluviatilis. Neunauge.

Es wurden die Knorpel untersucht, die die Stelle des Rückenwirbels vertreten. Getrocknet bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, und hierauf mit Aether ausgekocht, wurde erhalten für 100:

Fett . 24.44

Die von Fett befreite Substanz gab:

Knorpelsubstanz . .	98.34
Anorganische Substanz .	1.66
	100.00

Der auf diese Weise erhaltene sehr geringe Aschenrückstand konnte nicht vollkommen genau quantitativ untersucht werden, denn da ich nur ein Exemplar zur Untersuchung erhalten hatte, war die absolute Menge der Asche nur höchst wenig. Etwa 70 pCt. derselben bestanden aus phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde, welche letztere indess fast zu gleichen Theilen mit der Kalkerde gegenwärtig zu seyn schien. Der Rest von 30 pCt. bestand aus schwefelsaurem und kohlensaurem Natron und Chlornatrium.

2.

Squalus. Hay.

Ich habe das Skelet eines ganz jungen Thieres erhalten, welches 1.5′ lang war. Die Species vermag ich nicht zu bezeichnen. Fett wurde erhalten für 100: — 6.2 pCt.

Die fettfreie Substanz ergab:

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	41.74
Kohlensaure Kalkerde . . .	2.33
Phosphorsaure Talkerde . .	1.10
Salze	1.65
Knorpelsubstanz	53.18
	100.00
Organische Substanz (fettfrei) . .	53.18
Anorganische Substanz . .	46.82
	100.00

Die mit Wasser ausziehbaren Salze bestanden aus kohlensaurem und schwefelsaurem Natron und aus sehr wenig Chlornatrium. Ich habe Spuren von Thonerde, jedoch höchst geringe und unbestimmbare gefunden.

Grätenfische. Ostacanthi.

Es ist sehr schwierig, wenn nicht vollkommen unmöglich, das Alter der meisten Fische mit einiger Sicherheit bestimmen

zu können, denn man weiss nur von sehr wenigen, wie gross sie eigentlich werden, und wie lange sie wachsen. Man hat Beispiele, dass Hechte 200 Jahre gelebt haben, und Karpfen an 150 Jahre. Ein Karpfen von 2 Jahren ist etwa $^1/_2$ Schuh lang, man findet aber in unsern Weihern solche, die 2 Schuh lang sind. Aber die Anhaltspunkte fehlen, nach welchen zu bestimmen wäre, in welchem Verhältniss die Grösse zum Alter steht. Ich werde daher mich in dem Folgenden auf Angabe der Grösse oder des Gewichts beschränken.

3.

Muraena anguilla. Flussaal.

Starkes Thier von 3.5′ Länge und 5 Pfund schwer.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	32.46
Kohlensaure Kalkerde	3.64
Schwefelsaure Kalkerde	1.09
Phosphorsaure Talkerde	0.78
Schwefelsaures Natron	0.83
Kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.66
Knorpelsubstanz	36.99
Fett	23.55
	100.00
Organische Substanz	60.54
Anorganische Substanz	39.46
	100.00
Fettfrei;	
Knorpel	48.38
Knochenerde	51.62
	100.00

Ein anderes Thier, was kaum 1 Pfund wog, hatte für 100

Fett	18.33

und der fettfreie Knochen:

Knorpel	40.09
Knochenerde	59.91
	100.00

4.

Pleuronectes platessa. Gemeine Scholle.
Fast 1.5' lang.

	Rückwirbel.	Rippe.	Kopfknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium . .	47.67	51.16	50.76
Kohlensaure Kalkerde .	2.51	2.92	2.22
Phosphorsaure Talkerde .	0.83	0.83	0.84
Schwefels., kohlens. Natron, Chlornatrium . . .	0.99	1.00	0.93
Knorpelsubstanz . . .	30.77	30.09	32.22
Fett	17.23	14.00	13.03
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	48.00	44.09	45.25
Anorganische Substanz .	52.00	55.91	54.75
	100.00	100.00	100.00
Fettfrei:			
Knorpel	37.17	34.98	35.89
Knochenerde . . .	62.83	65.02	64.11
	100.00	100.00	100.00

Auch hier fand ich sehr geringe Spuren von Thonerde.

5.

Gadus morrhua. Kabeljau.

	Rück-wirbel.	Wirbel-fortsatz.	Unter-kiefer.	Os occipitis.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium .	57.65	57.29	57.57	61.15
Kohlensaure Kalkerde .	4.81	4.90	4.79	5.20
Phosphorsaure Talkerde .	2.30	2.40	2.31	2.62
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium .	1.00	1.10	1.03	1.03
Knorpelsubstanz . .	31.90	32.31	32.27	27.89
Fett	2.34	2.00	2.03	2.11
	100.00	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	34.24	34.31	34.30	30.00
Anorganische Substanz .	65.76	65.69	65.70	70.00
	100.00	100.00	100.00	100.00

Als das Mittel für den fettfreien Knochen, ergiebt sich für Wirbel, Wirbelfortsatz und Unterkiefer, die ziemlich gleiche Zusammensetzung haben:

Knorpel . . .	32.85
Knochenerde . .	67.15
	100.00

Das Hinterhauptbein hat fettfrei:

Knorpel . . .	28.49
Knochenerde . .	71.51
	100.00

6.

Gadus lota. Aalraupe.

An 1.5′ lang und $1^1/_3$ Pfund schwer.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	56.48
Kohlensaure Kalkerde	6.19
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.82
Schwefelsaure Kalkerde . . .	0.90
Schwefelsaures, kohlensaures Natron .	1.34
Chlornatrium	Kaum Spur
Knorpelsubstanz	32.14
Fett	2.13
	100.00
Organische Substanz	34.27
Anorganische Substanz	65.73
	100.00
Fettfrei:	
Knorpel	32.85
Knochenerde	67.15
	100.00

7.

Cobitis fossilis. Wetterfisch.

Diese Fische waren beide zugleich eingefangen worden, und lebten über zwei Jahre in der Gefangenschaft, während

welcher Zeit sie mit Regenwürmern gefüttert wurden. Sie wurden hierauf zugleich getödtet und die Knochen untersucht. Beide hatten gleiche Grösse, nahe an 1'.

	I. Rückwirbel.	I. Rippen.	II. Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium . .	57.13	60.48	45.82
Kohlensaure Kalkerde .	9.32	9.90	11.28
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	1.07	1.20
Schwefelsaures, kohlens. Natron	1.20	1.09	0.90
Chlornatrium . . .	Spur	Spur	Spur
Knorpelsubstanz . . .	24.32	21.14	35.59
Fett	7.03	6.32	5.21
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	31.35	27.46	40.80
Anorganische Substanz .	68.65	72.54	59.20
	100.00	100.00	100.00
Fettfrei:			
Knorpel	26.15	22.55	37.54
Knochenerde . . .	73.85	77.45	62.46
	100.00	100.00	100.00

8.

Cyprinus Carpio. Karpfe.
Teichkarpfe. 1' lang.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	40.31
Kohlensaure Kalkerde	3.62
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.80
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.81
Knorpelsubstanz	45.46
Fett	9.00
	100.00
Organische Substanz . . .	54.46
Anorganische Substanz . . .	45.54
	100.00

Fettfrei:

Knorpel	49.95
Knochenerde	50.05
	100.00

9.

Cyprinus Carpio.

Teichkarpfe. Grösser als der Vorige.

	Rückwirbel.	Wirbelfortsatz.	Afterflosse.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	50.59	50.85	50.42
Kohlensaure Kalkerde	6.91	6.80	6.71
Phosphorsaure Talkerde	0.73	0.92	0.90
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	1.07	1.03	1.10
Knorpelsubstanz	30.40	29.67	30.86
Fett	10.30	10.73	10.01
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	40.70	40.40	40.87
Anorganische Substanz	59.30	59.60	59.13
	100.00	100.00	100.00

Als Mittel des ziemlich gleichen Fettgehaltes der drei Analysen, berechnet sich = 10.34 und auf gleiche Weise für den Knorpel 30.31. Man erhält so fettfrei:

Knorpel	33.80
Knochenerde	66.20
	100.00

10.

Cyprinus Carpio.

Flusskarpfe. Etwas über 1′ gross.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	45.17
Kohlensaure Kalkerde	6.15
Phosphorsaure Talkerde	0.82
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	1.07

	Rückwirbel.
Knorpelsubstanz	35.47
Fett	11.32
	100.00
Organische Substanz	46.79
Anorganische Substanz	53.21
	100.00
Fettfrei:	
Knorpel	40.00
Knochenerde	60.00
	100.00

11.

Salmo Salar. Lachs.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	36.64
Kohlensaure Kalkerde	1.01
Phosphorsaure Talkerde	0.90
Kohlensaures Natron,	0.62
Chlornatrium	0.21
Knorpelsubstanz	21.80
Fett	38.82
	100.00
Organische Substanz	60.62
Anorganische Substanz	39.38
	100.00
Fettfrei:	
Knorpel	35.63
Knochenerde	64.37
	100.00

12.

Esox Lucius. Hecht.

Jung, $1\frac{1}{2}$ Pfund schwer.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	42.73
Kohlensaure Kalkerde	9.88
Phosphorsaure Talkerde	0.93
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	1.00

	Rückwirbel.
Knorpelsubstanz	35.71
Fett	9.75
	100.00
Organische Substanz	45.46
Anorganische Substanz	54.54
	100.00
Fettfrei:	
Knorpel	39.56
Knochenerde	60.44
	100.00

13.

Esox Lucius.

4 Pfund schwer.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	38.70
Kohlensaure Kalkerde	14.30
Phosphorsaure Talkerde	0.81
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.97
Knorpelsubstanz	32.72
Fett	12.50
	100.00
Organische Substanz	45.22
Anorganische Substanz	54.78
	100.00
Fettfrei:	
Knorpel	37.41
Knochenerde	62.59
	100.00

14.

Perca fluviatilis. Barsch.

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	45.13
Kohlensaure Kalkerde	7.22
Phosphorsaure Talkerde	0.93

	Rückwirbel.
Schwefelsaure Kalkerde	1.05
Schwefelsaures, kohlensaures Natron, Chlornatrium	0.91
Knorpelsubstanz	37.76
Fett	7.06
	100.00
Organische Substanz	44.76
Anorganische Substanz	55.24
	100.00
Fettfrei:	
Knorpel	40.60
Knochenerde	59.40
	100.00

15.

Knochenschild des Hausen. *Accipenser Huso.*

Phosphors. Kalkerde mit Fluorcalcium .	52.81
Kohlensaure Kalkerde . . .	0.71
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.90
Salze	0.92
Knorpelsubstanz	43.50
Fett	1.16
	100.00
Organische Substanz . . .	44.66
Anorganische Substanz . . .	55.34
	100.00

Durchschnitte dieses Knochenschildes sind auf Tab. II. Fig. 6 und 7, 15 fach und 180 fach vergrössert abgebildet.

16.

Knochenschild des Stör. *Accipenser Sturio.*

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	63.70
Kohlensaure Kalkerde . . .	0.72
Phosphorsaure Talkerde . . .	2.13
Salze	1.00

Knorpelsubstanz	31.39
Fett	1.06
	100.00
Organische Substanz	32.45
Anorganische Substanz	67.55
	100.00

Auf Tab. II. Fig. 9 ist ein Durchschnitt dieses Knochenschildes, und Fig. 10 der Dorn auf demselben dargestellt. Beide im Querschnitte und bei 180maliger Vergrösserung.

Einige Analysen von Fischknochen, welche von anderen Beobachtern angestellt wurden, sind folgende:

	Fisch.
Phosphorsaure Kalkerde . .	91.9
Kohlensaure Kalkerde . .	5.3

Fernandes de Barros.

Opercula des Schellfisches.

Organische Substanz . .	40.0
Anorganische Substanz . .	60.0
	100.0

Sebastian.

Knochen des Hechtes.

Phosphorsaure Kalkerde . .	55.26
Kohlensaure Kalkerde . .	6.16
Natron (Spur), Chlornatrium, phosphorsaure Salze . .	1.22
Thierische Substanz . .	37.36
	100.00

Dumenil.

Schädelknochen des Kabeljau.

Phosphorsaure Kalkerde .	47.96
Kohlensaure Kalkerde . .	5.50
Phosphorsaure Talkerde .	2.00

Schädelknochen des Kabeljau.

Natronsalz, besonders Chlornatrium	0.60
Thierische Substanz u. Feuchtigkeit	43.94
	100.00

Chevreul.

Die ausführlichste Analyse von Fischknochen hat *Marchand* mit einigen *Squalus* - Arten angestellt. Die Knochen hatten einige Zeit in Weingeist gelegen. Er fand:

Rückwirbel von *Squalus cornubicus.*

Phosphorsaure Kalkerde . .	32.46
Schwefelsaure Kalkerde . .	1.87
Kohlensaure Kalkerde . .	2.57
Phosphorsaure Talkerde . .	1.03
Schwefelsaures Natron . .	0.80
Natron und Chlornatrium .	3.00
Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde, Eisen und Verlust .	1.20
Thierische Substanz . .	57.07
	100.00

Pflasterförmig gebildeter Kopfknochen eines grossen Rochen, wahrscheinlich *Squalus peregrinus:*

Phosphorsaure Kalkerde .	14.20
Kohlensaure Kalkerde .	2.61
Schwefelsaure Kalkerde .	0.83
Schwefelsaures Natron .	0.70
Chlornatrium . . .	2.46
Fluorcalcium, phosphorsaure Talkerde, Verlust . .	0.74
Thierische Materie . .	78.46
	100.00

J. Müller *) hat über die Knorpelfische eine anatomische Arbeit bekannt gemacht, in welcher er auch auf die chemischen Eigenschaften derselben Rücksicht genommen hat. Es wird die-

*) Paggerdorf Annalem. R. II. B. VIII p. 265.

ser Arbeit weiter unten bei der Knorpelsubstanz überhaupt erwähnt werden.

Schlüsse aus den vorstehenden Analysen.

Anorganische, organische Substanz.

Es lässt sich kein bestimmtes Verhältniss bei den Fischknochen aufstellen, in Betreff des Gehaltes an organischer und anorganischer Substanz. Manche Arten haben eine bedeutende Menge Knorpelsubstanz, andere nur wenig, indessen darf angenommen werden, dass die Fische weniger anorganische Substanz besitzen, als die warmblütigen Thiere, wie sich durchschnittlich auch bei den Amphibien ergeben hat. Selbst die Eintheilung, die man getroffen hat, indem man die Fische in Knorpelfische und Grätenfische eingetheilt hat, gibt keinen genauen Anhaltspunkt. Es haben manche Knorpelfische mehr anorganische Substanz, als einige Grätenfische. Ich fand beim Hay 46.82 anorganische Substanz, *Marchand* bei *Squalus cornubicus* 42.93, bei einem anderen Rochen wieder 21.54 anorganische Substanz.

Beim Flussaal fand ich hingegen nur 39.46 pCt. Auch das Verhalten der Knorpelsubstanz bei den Knorpelfischen ist, wie *Müller* bemerkt, nicht entschieden das des eigentlichen Knorpels, indem solche, wenn sie gekocht wird, sich dem Knochenleim nähert. Das durch Kochen erhaltene Extract der Wirbelkörper des Hammerfisches war nicht durch Alaun und Essigsäure fällbar. Auf der andern Seite habe ich bei Grätenfischen, wie man weiter unten sehen wird, vollkommene Reaction auf Knorpelleim erhalten.

Also weder durch das Mengenverhältniss der organischen und anorganischen Substanz, noch durch die chemischen Eigenschaften des Knorpels selbst lässt sich die Eintheilung in Knorpel- und Grätenfische nachweisen.

Ich habe schon oben bemerkt, dass es schwierig, wenn nicht unmöglich sey, das Alter der meisten Fische mit einiger Genauigkeit zu bestimmen, und dass die Grösse derselben nur wenigen Anhaltspunkt gibt.

Bei den Versuchen, die ich angestellt habe, ist auch hier kein sicheres Resultat erhalten worden.

Beim Karpfen zeigte der grössere Fisch mehr anorganische Substanz, als der kleinere. Beim Hecht war derselbe Fall. Beim Flussaal hingegen hatte ein Exemplar von ausgezeichneter Grösse, das doch wohl jedenfalls älter war, als das viel kleinere, welches kaum den fünften Theil vom Gewicht des ersteren erreichte, 39.46 anorganische Substanz, während das kleinere Thier 59.91 Knochenerde hatte.

Es scheint deshalb, bei einigen Gattungen wenigstens, die Knochenerde sich nicht bei älteren Individuen zu vermehren, wie solches bei den Säugethieren und Vögeln durchschnittlich der Fall ist.

Die festen Knochen des Schädels zeigen bei den Fischen mehr anorganische Substanz, als die Rippen, diese mehr als die Wirbel. Diess ergeben wenigstens die übrigens nicht sehr zahlreichen Versuche, die ich hierüber angestellt habe.

Bestandtheile der anorganischen Substanz.

Die phosphorsaure Kalkerde, welche auch in den Fischknochen dieselbe Zusammensetzung, $\dot{C}a^3 \ddot{P}^1$, wie in den Knochen der übrigen Thiere hat, ist stets der Hauptbestandtheil der anorganischen Substanz.

Fluor habe ich in allen Fischknochen gefunden, bei welchen ich Untersuchungen auf diesen Körper anstellte. Auch bei den Rückwirbeln des jungen Hayes. Die Menge desselben übertrifft nicht jene, welche bei den Knochen der anderen Wirbelthiere angetroffen wird. Auch *Marchand* hat Fluorcalcium bei den *Squalus*-Arten, die er untersuchte, gefunden.

Die Menge der kohlensauren Kalkerde habe ich bei den Versuchen, wo ich die Knochen grösserer und kleinerer Thiere derselben Art untersuchte, bei ersteren vermehrt gefunden, so dass es scheint, als vermehre sich dieselbe im höheren Alter, wenn nämlich angenommen werden darf, dass die grösseren Thiere zugleich auch die älteren sind.

Es wurde bei *Cyprinus Carpio* gefunden: 50.05 Knochenerde und 3.62 kohlensaure Kalkerde. Bei einem grösseren Exemplare derselben Art: 66.20 Knochenerde und 6.73 kohlensaure Kalkerde.

Bei *Esox Lucius*: 60.44 Knochenerde und 9.88 kohlensaure Kalkerde. Bei einem bedeutend grösseren Thiere: 62.59 Knochenerde und 14.30 kohlensaure Kalkerde.

Es hat sich also letztere nicht im gleichen Verhältniss fortschreitend mit der Knochenerde überhaupt vermehrt, sondern sie ist bei den grösseren Thieren in verhältnissmässig grösserer Menge anwesend, als bei kleineren. Im Uebrigen wechselt die Quantität derselben bei den einzelnen Arten, wie bei den Säugethieren und Vögeln.

Von schwefelsauren Salzen habe ich deutliche Anzeichen auch in der salzsauren Lösung der ungeglühten Knochen gefunden, ich glaube daher nicht, dass der Schwefelsäuregehalt von dem Schwefel des organischen Bestandtheiles herrührt, was *Marchand*)* anzunehmen geneigt ist.

Ich habe sowohl schwefelsaure Kalkerde, als auch schwefelsaures Natron in den Fischknochen gefunden.

Kieselerde und Eisen, so wie Mangan verhalten sich so ziemlich wie bei den Knochen der übrigen Thiere. Bisweilen erschien der Eisengehalt um ein Weniges stärker, doch immer noch unbedeutend.

Chlornatrium ist nur in geringer Quantität vorhanden, eben so wie bei den Thieren der übrigen Klassen.

Von Thonerde habe ich einige Male Spuren gefunden, jedoch stets höchst geringe, und jedenfalls unbestimmbare. Neben den Fällen, wo ich diess oben angegeben habe, war solches auch der Fall bei einigen Knochen von Seefischen, die ich jedoch nicht bestimmen konnte, und aus diesem Grunde die Analysen nicht anführte.

---

*) Physiologische Chemie von Marchand. B. I. p. 97.

Fett hingegen ist meistens in grosser Menge anwesend. Das Fett der Fischknochen ist flüssiger, als das der Knochen der drei vorhergehenden Klassen, und bräunt sich leichter, als jenes beim Erwärmen. Es hat meist einen specifischen Geruch der vom anderen Fette sehr unterschieden ist. Ich habe es nicht weiter untersucht.

Zähne.

Zähne.

Dass ich hier die Zähne, welche ich untersucht habe, getrennt von den Knochen in einer eigenen Abtheilung behandle, geschieht einerseits aus ähnlichen Gründen, aus welchen ich oben, wo von der Struktur der Knochen die Rede war, die Zähne ebenfalls getrennt von jenen anführte, andererseits aber auch noch deswegen, weil ich von manchen Thieren, von denen ich Knochen erhielt, nicht auch Zähne bekommen konnte, und so umgekehrt, und weil auf diese Weise doch viele Untersuchungen vereinzelt gestanden wären. —

Ich habe bei manchen Untersuchungen den ganzen Zahn zur Analyse verwendet, ohne Schmelz, Zahnknochen und Rindensubstanz zu trennen. Man wird diess ohne Zweifel für einen Fehler ansehen, und ich bin selbst der Meinung, dass solche Untersuchungen nicht den Werth haben, als jene, bei welchen diese Substanzen getrennt analysirt worden sind.

Allein diese Trennung ist nicht immer vorzunehmen. Ich habe nicht das Geschick gehabt, die Zähne der Hausmaus in Schmelz, Zahnknochen und Rindensubstanz zu zerlegen, und nicht den Muth, eine solche Zerlegung bei den Backenzähnen des Hasen als vollständig anzusehen.

Selbst bei den Zähnen grösserer Pflanzenfresser ist eine solche Trennung nicht so leicht, als sie vielleicht erscheint. Wenn man die getrennten Substanzen unter dem Mikroskope untersucht, wird man Gelegenheit haben, sich hiervon zu über-

zeugen. Durch Erwärmen des Zahnes, wie es *Berzelius* angiebt, bin ich noch zu den besten Resultaten gekommen.

Ganz nutzlos aber sind, wie ich glaube, diese Untersuchungen doch nicht, und vermögen wenigstens über einige Punkte Aufschluss zu geben. Sie mögen deshalb hier einen Platz finden.

1.

Lepus timidus. Feldhase (altes Thier).

	Backenzahn.	Schneidezahn.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	72.04	70.56
Kohlensaure Kalkerde	5.01	5.00
Phosphorsaure Talkerde	0.92	0.92
Salze	0.93	0.87
Knorpelsubstanz	20.50	22.05
Fett	0.60	0.60
	100.00	100.00
Organische Substanz	21.10	22.65
Anorganische Substanz	78.90	77.35
	100.00	100.00

Der Unterkiefer desselben Thieres hatte:

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	64.45
Kohlensaure Kalkerde	6.03
Phosphorsaure Talkerde	0.84
Salze	0.97
Knorpelsubstanz	26.80
Fett	0.91
	100.00
Organische Substanz	27.71
Anorganische Substanz	72.29
	100.00

2.

Cervus elaphus. Edelhirsch. (9 Jahre alt.)

Wurzel des Backenzahnes, frei von Rindensubstanz u. Schmelz.

Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	63.51
Kohlensaure Kalkerde	3.99

	Wurzel des Backenzahnes, frei von Rindensubstanz u. Schmelz.
Phosphorsaure Talkerde . . .	3.72
Salze	0.58
Knorpelsubstanz	27.40
Fett	0.80
	100.00
Organische Substanz . . .	28.20
Anorganische Substanz . . .	71.80
	100.00

3.

Capra Hircus. Ziege. (Ein halbes Jahr alt).

	Schneidezahn. Zahnknochen möglichst von Schmelz befreit.	Backenzahn. Zahnknochen, Rindensubstanz u. Schmelz.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	63.04	72.59
Kohlensaure Kalkerde .	2.83	3.22
Phosphorsaure Talkerde .	1.70	1.70
Salze . . .	0.93	0.97
Knorpelsubstanz . .	31.00	21.02
Fett . . .	0.50	0.50
	100.00	100.00
Organische Substanz .	31.50	21.52
Anorganische Substanz .	68.50	78.48
	100.00	100.00

4.

Capra Hircus. (Altes Thier.)

	Schneidezahn. Zahnknochen, von Schmelz befreit.	Backenzahn. Zahnknochen, Rindensubstanz u. Schmelz.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium .	61.98	68.75
Kohlensaure Kalkerde	8.03	8.07
Phosphorsaure Talkerde .	1.00	1.20
Salze . . .	0.99	1.12

	Schneidezahn. Zahnknochen, von Schmelz befreit	Backenzahn. Zahnknochen, Rindensubstanz u. Schmelz.
Knorpelsubstanz	27.29	20.16
Fett	0.71	0.70
	100.00	100.00
Organische Substanz	28.00	20.86
Anorganische Substanz	72.00	79.14
	100.00	100.00

5.

Bos Taurus. Ochse. (3 Jahre alt.)

	Schneidezahn.		
Phosphorsaure Kalkerde	Schmelz.	Zahnknochen.	Rindensubstanz.
m. etwas Fluorcalcium	81.86	59.57	58.73
Kohlensaure Kalkerde	9.33	7.00	7.22
Phosphorsaure Talkerde	1.20	0.99	0.99
Salze	0.93	0.91	0.82
Knorpelsubstanz	6.66	30.71	31.31
Fett	0.02	0.82	0.93
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	6.68	31.53	32.24
Anorganische Substanz	93.32	68.47	67.76
	100.00	100.00	100.00

6.

Bos Taurus. (Anderes Thier, 3 Jahre alt.)

	Schneidezahn.		
Phosphorsaure Kalkerde	Schmelz.	Zahnknochen.	Rindensubstanz.
mit Fluorcalcium	83.77	58.33	58.00
Kohlensaure Kalkerde	7.00	7.39	7.22
Phosphorsaure Talkerde	1.32	0.97	0.99
Salze	0.61	0.75	0.73
Knorpelsubstanz	7.23	32.04	32.11
Fett	0.07	0.52	0.95
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz	7.30	32.56	33.06
Anorganische Substanz	92.70	67.44	66.94
	100.00	100.00	100.00

7.

Bos Taurus. (Anderes Thier, 3 Jahre alt.)

	Backenzahn. Zahnknochen der Wurzel ohne Rindensubstanz.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	63.92
Kohlensaure Kalkerde	8.01
Phosphorsaure Talkerde	0.79
Salze	0.72
Knorpelsubstanz	26.16
Fett	0.40
	100.00
Organische Substanz	26.56
Anorganische Substanz	73.44
	100.00

8.

Equus Caballus. Pferd (halbjährig).

Phosphorsaure Kalkerde	Ganze Substanz des Backenzahnes.
mit etwas Fluorcalcium	76.28
Kohlensaure Kalkerde	3.49
Phosphorsaure Talkerde	3.53
Salze	0.72
Knorpelsubstanz	15.14
Fett	0.84
	100.00
Organische Substanz	15.98
Anorganische Substanz	84.02
	100.00

Trotz aller angewendeten Mühe war es unmöglich, durch mechanische Trennung den Zahn dieses jungen Thieres vollkommen in Schmelz, Zahnknochen und Rindensubstanz zu zerlegen. Zähne junger Pflanzenfresser bieten diese Schwierigkeiten vorzugsweise dar.

9.

Equus Caballus.

Schneidezähne.

	Reiner Zahnknochen eines 9jähr. Thieres.	Reiner Zahnknochen eines 20jähr. Thieres.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	63.31	61.12
Kohlensaure Kalkerde	1.54	3.53
Phosphorsaure Talkerde	3.00	3.54
Salze	0.63	0.70
Knorpelsubstanz	30.80	30.31
Fett	0.72	0.80
	100.00	100.00
Organische Substanz	31.52	31.11
Anorganische Substanz	68.48	68.89
	100.00	100.00

Die Rindensubstanz beider Zähne ergab dieselben Resultate mit so geringen Abweichungen, dass dieselben als Beobachtungsfehler, die Zusammensetzung der Rindensubstanz aber als gleich jener des Zahnknochens angenommen werden kann.

10.

Equus Caballus. (12 — 15 Jahre alt.)

	Backenzahn. Reiner Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	61.28
Kohlensaure Kalkerde	6.08
Phosphorsaure Talkerde	1.75
Salze	0.74
Knorpelsubstanz	29.77
Fett	0.38
	100.00
Organische Substanz	30.15
Anorganische Substanz	69.85
	100.00

11.

Equus Caballus. (9jähriges Thier.).

	Schmelz des Backenzahnes.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	89.01
Kohlensaure Kalkerde . . .	1.19
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.95
Salze	0.60
Knorpelsubstanz . . .	7.06
Fett	0.19
	100.00

Ich habe in der Glasur des Backenzahnes eines anderen, ebenfalls alten Pferdes nur 80.27 anorganische Substanz gefunden. Es wurde so sorgfältig als möglich die Trennung vorgenommen, so dass ich nicht wohl glaube, dass eine Verunreinigung der Glasur mit Zahnknochen oder Rindensubstanz stattgefunden hat.

12.

Sus Scrofa. Wildschwein (etwa 3jährig).

	Schneidezahn. Reiner Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	61.23
Kohlensaure Kalkerde . .	2.97
Phosphorsaure Talkerde . .	6.21
Salze	0.70
Knorpelsubstanz . .	27.99
Fett	0.90
	100.00
Organische Substanz . . .	28.89
Anorganische Substanz . . .	71.11
	100.00

13.

Sus Scrofa. Altes Thier.

Stosszahn von ausgezeichneter Grösse.

	Reiner Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	60.00
Kohlensaure Kalkerde	2.51

Stosszahn von ausgezeichneter Grösse.

Reiner Zahnknochen.

Phosphorsaure Talkerde	6.43
Salze	0.43
Knorpelsubstanz	30.50
Fett	0.13
	100.00
Organische Substanz	30.50
Anorganische Substanz	69.37
	100.00

14.

Elephas. (Indicus).

Stosszahn.

Reiner Zahnknochen.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	38.48
Kohlensaure Kalkerde	5.63
Phosphorsaure Talkerde	12.01
Salze	0.70
Knorpelsubstanz	42.94
Fett	0.24
	100.00
Organische Substanz	43.18
Anorganische Substanz	56.82
	100.00

Ich habe dieses Elfenbein durch die Güte des Herrn Professor *Martius* in Erlangen erhalten, durch welchen ich mit Sicherheit erfuhr, dass es aus Ostindien gebracht wurde. Die beiden andern Elfenbeinarten, welche ich untersuchte, habe ich von Gewerbsleuten erworben, welche dasselbe verarbeiten. Auf diese Weise habe ich die Grösse der Zähne erfahren können, hingegen war nicht zu ermitteln, von woher das Elfenbein in den Handel gebracht wurde. I. ist ein Zahn von etwa 30 Pfunden, es wurde von demselben der untere, noch hohle Theil, und eben so ein aus dem oberen compacten Theil des Zahnes geschnittenes Stück untersucht. Die dünne Lage Rindensubstanz, die die Stosszähne der Elephanten umgiebt, war entfernt wor-

den. Beide Theile des Zahnes verhielten sich gleich. II. ist ein Stück aus dem unteren hohlen Theile eines Zahnes, der 56 Pfund wog.

15.

	I.	II.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	41.28	46.48
Kohlensaure Kalkerde . . .	3.04	3.86
Phosphorsaure Talkerde . . .	8.20	7.84
Salze	0 75	0.77
Knorpelsubstanz	46.43	40.71
Fett	0.30	0.34
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	46.73	41.05
Anorganische Substanz . . .	53.27	58.95
	100.00	100.00

16.

Delphinus Delphis. Gemeiner Delphin.

Die Zähne des Delphin haben keinen Schmelz, sondern sind sowohl an der Wurzel, als an der Krone mit einer ziemlich starken Lage Rindensubstanz begleitet. Es wurden von derselben mittelst einer sehr feinen Säge, dünne Lamellen abgeschnitten, und der Zahnknochen dann durch die Feile so weit von noch anhängender Rindensubstanz gereinigt, dass feingeschliffene Durchschnitte derselben unter dem Mikroskope keine Spur derselben mehr zeigten. Es wurde erhalten:

	Zahnknochen.	Rindensubstanz.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium .	66.37	69.42
Kohlensaure Kalkerde .	1.84	1.79
Phosphorsaure Talkerde	1.36	1.47
Salze	0.99	0.93
Knorpelsubstanz . .	28.62	25.73
Fett	0.82	0.66
	100.00	100.00
Organische Substanz .	29.44	26.39
Anorganische Substanz	70.56	73.61
	100.00	100.00

17.

Phoca Vitulina. (Alter des Thieres unbekannt.)

	Eckzahn. Schmelz.	Eckzahn. Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	85.60	68.46
Kohlensaure Kalkerde	1.94	1.09
Phosphorsaure Talkerde	1.00	0.97
Salze	0.63	0.78
Knorpelsubstanz	10.83	28.27
Fett	— —	0.43
	100.00	100.00
Organische Substanz	10.83	28.70
Anorganische Substanz	89.17	71.30
	100.00	100.00

	Backenzahn. Schmelz.	Backenzahn. Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	84.23	63.38
Kohlensaure Kalkerde	1.44	1.70
Phosphorsaure Talkerde	0.94	0.93
Salze	0.90	0.89
Knorpelsubstanz	12.47	32.57
Fett	0.02	0.53
	100.00	100.00
Organische Substanz	12.49	33.10
Anorganische Substanz	87.51	66.90
	100.00	100.00

18.

Mustela Foina. Marder.

Eine vollständige Trennung glückte nicht, es wurde deshalb ein Backenzahn sammt dem Schmelze untersucht. Vom Eckzahne aber der von der Rindensubstanz befreite Zahnknochen der Wurzel. Es wurden hiezu zwei Eckzähne zugleich verwendet.

	Zahnknochen des Eckzahnes.	Backenzahn.
Phosphors. Kalkerde m. Fluorcalcium	64.57	72.93
Kohlensaure Kalkerde . .	4.00	5.12
Phosphorsaure Talkerde . .	1.03	0.99
Salze	0.74	0.73
Knorpelsubstanz . . .	29.11	19.63
Fett	0.55	0.60
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	29.66	20.23
Anorganische Substanz . .	70.34	79.77
	100.00	100.00

19.

Canis familiaris. Haushund (6 Wochen alt).

Wieder war eine genaue Trennung nicht zu bewerkstelligen. Doch waren kleine Stückchen der Glasur abzusprengen, welche durch Schleifen rein erhalten wurden. Sie ergaben:

Organische Substanz .	17.73
Anorganische Substanz	82.27
	100.00

Die ganzen Backenzähne ergaben:

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	71.23
Kohlensaure Kalkerde	2.01
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.35
Salze	0.97
Knorpelsubstanz	23.74
Fett	0.70
	100.00
Organische Substanz	24.44
Anorganische Substanz	75.56
	100.00

20.

Canis Lupus. Wolf. (Junges Thier, etwa 1 Jahr alt.)

	Backenzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	84.95	70.04
Kohlensaure Kalkerde . . .	1.63	1.00
Phosphorsaure Talkerde . .	0.99	0.73
Salze	0.95	1.00
Knorpelsubstanz . . .	11.48	26.40
Fett	— —	0.83
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	11.48	27.23
Anorganische Substanz . .	88.52	72.77
	100.00	100.00

	Eckzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	85.08	68.69
Kohlensaure Kalkerde . .	1.77	1.09
Phosphorsaure Talkerde . .	1.04	0.94
Salze	1.02	1.00
Knorpelsubstanz . . .	11.07	27.58
Fett	0.02	0.70
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	11.09	28.28
Anorganische Substanz . .	88.91	71.72
	100.00	100.00

21.

Canis Lupus. (Alt.)

	Backenzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	87.82	68.81
Kohlensaure Kalkerde . .	1.21	1.04
Phosphorsaure Talkerde . .	1.10	0.97
Salze . .	0.83	0.80

	Backenzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Knorpelsubstanz . . .	9.04	27.65
Fett	— —	0.73
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	9.04	28.38
Anorganische Substanz . .	90.96	71.62
	100.00	100.00

	Eckzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	85.78	67.36
Kohlensaure Kalkerde . .	2.09	1.07
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00	1.00
Salze	0.93	0.79
Knorpelsubstanz . . .	10.20	29.07
Fett	— —	0.71
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	10.20	29.78
Anorganische Substanz . .	89.80	70.22
	100.00	100.00

Ich habe ferner den Zahnknochen des Backenzahnes eines anderen Wolfes, der Stärke der Schädelknochen nach eines sehr alten Thieres I., und der Zahnknochen des Eckzahnes eines anderen Exemplares derselben Art, was nicht so alt schien, jedenfalls aber vollkommen erwachsen war, II, analysirt, und habe gefunden:

	22.	23.
	I.	II.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	70.21	61.80
Kohlensaure Kalkerde . . .	1.32	4.02
Phosphorsaure Talkerde . . .	3.53	1.23
Salze	0.94	0.80
Knorpelsubstanz . . .	23.46	31.81
Fett	0.54	0.34
	100.00	100.00

	22. I.	23. II.
Organische Substanz	24.00	32.15
Anorganische Substanz	76.00	67.85
	100.00	100.00

24.

Canis Vulpes. Fuchs. (Altes Thier).

	Backenzahn. Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	88.24	71.84
Kohlensaure Kalkerde	1.72	0.90
Phosphorsaure Talkerde	1.20	0.99
Salze	0.75	0.78
Knorpelsubstanz	8.09	25.09
Fett	— —	0.40
	100.00	100.00
Organische Substanz	8.09	25.49
Anorganische Substanz	91.91	74.51
	100.00	100.00

In dem Schmelze des Eckzahnes eines anderen Fuchses wurde gefunden:

Organische Substanz	6.66
Anorganische Substanz	93.34
	100.00

25.

Felis Leo. Löwe. (Wahrscheinlich junges Thier.)

	Eckzahn. Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	93.33	60.03
Kohlensaure Kalkerde	2.94	3.00
Phosphorsaure Talkerde	3.70	4.21
Salze	0.64	0.77
Knorpelsubstanz	9.39	31.57
Fett	Spur	0.42
	100.00	100.00

	Eckzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Organische Substanz . .	9.39	31.99
Anorganische Substanz .	90.61	68.01
	100.00	100.00

26.

Ursus Arctos. Brauner Landbär. (Alter unbekannt.)

	Eckzahn.	
	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	84.38	64.88
Kohlensaure Kalkerde . .	2.20	1.34
Phosphorsaure Talkerde . .	6.01	6.40
Salze	0.77	0.80
Knorpelsubstanz . . .	6.64	25.76
Fett	— —	0.82
	100.00	100.00
Organische Substanz	6.64	26.58
Anorganische Substanz . .	93.36	73.42
	100.00	100.00

Menschenzähne.

27.

Backenzahn eines Weibes von 25 Jahren.

	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. etw. Fluorcalcium	81.63	67.54
Kohlensaure Kalkerde . . .	8.88	7.97
Phosphorsaure Talkerde . . .	2.55	2.49
Salze	0.97	1.00
Knorpelsubstanz	5.97	20.42
Fett	Spur	0.58
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	5.97	21.00
Anorganische Substanz . .	94.03	79.00
	100.00	100.00

Es waren diese Zähne vollkommen gesund, und von dem Individuum, welches Nro. 67 (Knochen der Säugethiere) angeführt wurde.

28.

Backenzahn.

Erwachsener Mann. Alter unbekannt.

	Schmelz.	Zahnknochen.
Phosphorsaure Kalkerde m. etw. Fluorcalcium	89.82	66.72
Kohlensaure Kalkerde . .	4.37	3.36
Phosphorsaure Talkerde . .	1.34	1.08
Salze	0.88	0.83
Knorpelsubstanz . . .	3.39	27.61
Fett	0.20	0.40
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	3.59	28.01
Anorganische Substanz . .	96.41	71.99
	100.00	100.00

Der Zahnknochen eines Schneidezahnes desselben Individuums ergab:

Organische Substanz .	28.70
Anorganische Substanz .	71.30
	100.00

Rindensubstanz der Schneidezähne, so gut als möglich vom Zahnknochen getrennt:

	I.	II.
Organische Substanz .	29.42	29.12
Anorganische Substanz	70.58	70.88
	100.00	100.00

Cariöse Zähne gaben, so weit sich die braune Färbung des Zahnknochens erstreckte, weniger anorganische Substanz und etwas Fett. Aber diesen Untersuchungen messe ich wenig Werth bei, da die angegriffenen Substanzen nicht genau von übrigen Zahnknochen getrennt werden konnten, und überhaupt die erhaltenen Mengen ausserordentlich gering waren.

29.

Crocodilus. Sehr wahrscheinlich Nilkrokodil. (Starkes Exemplar.)

Die Rindensubstanz am untern Theile des Zahnes war vom Zahnknochen ziemlich leicht zu trennen, und konnte fast gänzlich mit einem scharfen Messer abgenommen, abgestreift werden, nichts desto weniger enthielt sie viel anorganische Substanz, und war vom übrigen Zahne in chemischem Betrachte kaum unterschieden.

	Zahnknochen. Oberer Theil.	Zahnknochen. Unterer Theil.	Rindensubstanz.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	53.47	53.69	53.39
Kohlensaure Kalkerde	6.33	6.30	6.29
Phosphorsaure Talkerde	10.75	10.22	9.99
Salze . .	1.36	1.34	1.42
Knorpelsubstanz .	27.32	27.66	28.15
Fett . . .	0.77	0.79	0.76
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	28.09	28.45	28.91
Anorganische Substanz	71.91	71.55	71.09
	100.00	100.00	100.00

30.

Squalus Pristis. Sägefisch.

Zahn der sogenannten Säge dieser Thiere. Kleines Exemplar. Es wurden die in der verlängerten Schnautze eingetheilten Zähne abgesägt, so weit selbe hervorstanden, und einige derselben zusammen untersucht.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	61.99
Kohlensaure Kalkerde . . .	3.64
Phosphorsaure Talkerde . .	1.70
Salze	1.81
Knorpelsubstanz . . .	29.53
Fett	1.33
	100.00
Organische Substanz . . .	30.86
Anorganische Substanz . .	69.14
	100.00

31.

Lucius Esox. Flusshecht.

Ganze Substanz, die stärkeren Zähne des Unterkiefers, eines etwa 3 Pfund wiegenden Thieres.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	63.98
Kohlensaure Kalkerde . . .	2.54
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.73
Salze	0.97
Knorpelsubstanz	30.60
Fett	1.18
	100.00
Organische Substanz	31.78
Anorganische Substanz . . .	68.22
	100.00

32.

Labrus. Lippfisch.

Ich habe die Species nicht bestimmen können. Zur Analyse wurde die ganze Substanz verwendet.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium . .	59.94
Kohlensaure Kalkerde . .	9.01
Phosphorsaure Talkerde . .	2.00
Salze	1.77
Knorpelsubstanz . . .	24.85
Fett	2.43
	100.00
Organische Substanz . .	27.28
Anorganische Substanz . .	72.72
	100.00

33.

Pleuronectes platessa. Scholle.

	Ganze Substanz.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	57.20
Kohlensaure Kalkerde . .	1.34

	Ganze Substanz.
Phosphorsaure Talkerde	0.88
Salze	1.82
Knorpelsubstanz	37.77
Fett	0.99
	100.00
Organische Substanz	38.76
Anorganische Substanz	61.24
	100.00

Es mag hier bemerkt werden, dass in den Fischzähnen sich, eben so wie in den Knochen der Fische, schwefelsaure Salze fanden, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Natron, aber in geringerer Menge, als in den Knochen selbst. Sie sind bei den vorstehenden Analysen unter den Salzen mit eingerechnet.

Wir besitzen Analysen von den Zähnen verschiedener Thiere und eben so von Menschen, welche hier folgen sollen.

Morichini fand im Schmelz des Menschenzahnes

Thierische Substanz	30
Kohlensäure	1
Phosphorsäure und Flusssäure	22
Kalkerde	33
Bittererde	9
Alaunerde	5
	100

Lassaigne: ebenfalls Schmelz eines Menschenzahnes.

Phosphorsaure Kalkerde	72
Kohlensaure Kalkerde	8
Thierische Materie	20
	100

Ferner fand derselbe in verschiedenen Thier- und Menschenzähnen:

	Phosphors. Kalkerde.	Kohlens. Kalkerde.	Organ. Substanz.
Zahn eines Kindes von 1 Tag	51.	14.	35.
» » » von 2 Jahren	67.	10.	23.
» » » » 6 Jahren	60.10	11.42	28.57

	Phosphors. Kalkerde.	Kohlens. Kalkerde.	Organ. Substanz.
Zahn eines erwachsenen Mannes	61.	10.	29.
„ „ 81jährigen Mannes	66.	1.	33.
Vorderzähne eines Kaninchens	59.5	9.3	31.2
Backenzähne eines Kaninchens	63.7	7.8	28.5
Backenzähne der Ratte	65.1	5.3	30.6
Backenzähne vom wilden Schweine	63.0	6.8	29.4
Stosszähne vom wilden Schweine	69.0	4.2	26.8
Eckzähne des Nilpferdes	72.0	2.9	25.1
Vorderzahn vom Pferde	58.3	10.0	31.8
Backenzahn vom Pferde	62.0	8.9	29.1
Vorderzahn vom Ochsen	64.0	8.0	28.0
Zähne vom Orycteropus	65.9	6.8	27.3
Zähne vom Cavial	61.6	8.1	30.3
Zähne der Ringelnatter	76.3	3.7	30.0
Giftzähne der Viper	73.8	5.2	21.0
Zähne des Karpfen	49.0	16.0	35.0
Zähne des Haifisch	52.6	13.9	33.5
Schmelz des Ochsenzahnes	98.0	1.0	1.0

Pepys fand:

	Kinderzähne.	Zähne Erwachsener.
Phosphorsaure Kalkerde	62	64
Kohlensaure Kalkerde	6	6
Organische Substanz	20	20
Verlust	12	10
	100	100

Menschenzähne.

	Schmelz.	Zahnwurzel.
Phosphorsaure Kalkerde	68	58
Kohlensaure Kalkerde	6	4
Organische Substanz	—	28
Verlust	16	10
	90	100

Wie gewöhnlich, hat *Berzelius* die genaueste Analyse der Zähne geliefert. Er fand:

Zahnschmelz.

	Von Menschen.	Von Ochsen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	88.5	85.0
Kohlensaure Kalkerde	8.0	7.1
Phosphorsaure Talkerde	1.5	3.0
Natron	—	1.4
Braune Häute am Zahnknorpel sitzend, Alkali, Wasser	2.0	3.5
	100.0	100.0

Zahnknochen.

	Von Menschen.	Von Ochsen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	64.0	63.15
Kohlensaure Kalkerde	5.3	1.38
Phosphorsaure Talkerde	1.0	2.07
Natron mit etwas Kochsalz	1.4	2.40
Knorpel und Gefässe	28.0	31.00
	100.0	100.00

Gehalt der Zähne an organischer und anorganischer Substanz.

Es ergiebt sich für den Zahnknochen der Säugethiere durchschnittlich etwas mehr anorganische Substanz, als wie für die übrigen Knochen, selbst für die der Extremitäten und des Schädels. In einzelnen Fällen jedoch sind diese Unterschiede nur sehr gering, während sich wieder in andern ein ziemlich bedeutendes Uebergewicht ergiebt. — Man kann nicht sagen, dass sich ein Unterschied zwischen den Pflanzen- und Fleischfressern zeigte, da eigentlich immer zu wenig Analysen angestellt worden sind, um Differenzen, die sich etwa ergeben, nicht auch auf Rechnung der Individualität setzen zu können.

Bei dem Geschlechte *Canis* kömmt für die anorganische Substanz die Zahl 76.00 vor, aber bei einem ebenfalls erwachsenen Thiere wieder 67.85. Beim Menschen habe ich für den Zahnknochen des Backenzahnes 79.00 und 71.99 anorganische

Substanz gefunden, *Berzelius* fand 72.0. Ich glaube nicht, dass ich mich geirrt habe, oder dass ein Untersuchungsfehler stattgefunden hat, es scheint also mithin der Gehalt an organischer und anorganischer Substanz in den Zähnen, so wie auch in den Knochen bei verschiedenen Individuen zu wechseln.

Wo Backenzähne, Schneidezähne und Eckzähne ein und desselben Individuums untersucht wurden, fand sich meist ein geringer Gehalt an anorganischer Substanz mehr in den Backenzähnen, aber auch hier sind zu wenig der vergleichenden Untersuchungen. Indess wird diese Wahrnehmung durch die oben angeführten Untersuchungen von *Lassaigne* bestätigt, welcher ebenfalls in den Backenzähnen mehr anorganische Substanz fand.

Auffallend ist die geringe Menge Knochenerde in den Stosszähnen des Elephanten. Auch im Stosszahn des Wildschweines wurde nur 69.37 gefunden. Meine Versuche ergeben wenig oder keinen Aufschluss, wie sich in diesem Betrachte der Zahnknochen jüngerer Thiere gegen den älterer verhält.

Lassaigne fand bei einem neugeborenen Kinde weniger anorganische Bestandtheile, als beim Manne. Bei einem zwei- und 6jährigen Kinde aber mehr. Bei einem 81jährigen Greise wieder weniger, als bei einem jüngeren Manne.

Ich will keineswegs in Abrede stellen, dass *Lassaigne* die Kinderzähne, bei welchen er mehr anorganische Substanz gefunden hat, vollkommen vom Schmelze befreit hat, aber ich bemerke dennoch, dass diess immer sehr schwierig erscheint, es ist mir wenigstens nicht gelungen, die Schneidezähne eines 5jährigen Knaben auf solche Weise zur Analyse vorbereiten zu können. —

Ueber die Rindensubstanz sind mir keine Untersuchungen bekannt. Ich habe dieselbe in den wenigen Fällen, wo ich überzeugt war, sie rein erhalten zu haben, nur wenig vom Zahnknochen in ihrer Zusammensetzung unterschieden gefunden, sie hatte bei den Schneidezähnen des Ochsen und bei menschlichen Schneidezähnen nur um weniges mehr organische Substanz, als der Zahnknochen selbst, beim Delphin hingegen hatte sie mehr anorganische Substanz, als der Zahnknochen. Obschon man während des Durchsägens der Delphinzähne keinen stärkeren

Widerstand bei der Rindensubstanz, als bei dem Zahnknochen wahrnehmen konnte, scheint es doch, dass dieselbe sich in ihrer Zusammensetzung mehr dem Schmelze nähert, dessen Stelle sie auch vertritt, indem sie über den ganzen Zahn verbreitet ist, obgleich dieser Ueberzug sich durch seine Struktur (Tab. IV. Fig. 10) als wirkliche Rindensubstanz charakterisirt.

In Betreff des Zahnschmelzes scheinen ebenfalls bedeutende Unterschiede zu herrschen, indem ich seinen Gehalt an organischer und anorganischer Substanz sehr verschieden gefunden habe.

Berzelius fand nur sehr wenig von der ersteren, 2.0 pCt. beim Menschen, und 3.5 bei dem Schmelze der Ochsenzähne, und hierbei befindet sich noch Alkali und Wasser.

Ich habe mehr organische Substanz gefunden, beim Menschen 6.64 pCt. und 5.97. Zwar hält der Schmelz aller Zähne, die ich untersuchte, einen gewissen Antheil Wasser hartnäckig zurück, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man denselben im Wasserbade getrocknet hat, bis er nichts mehr an Gewicht verliert, und dann glüht. Schon bei der ersten Einwirkung der Flamme zerspringen die Stückchen des Schmelzes mit Heftigkeit, und werden weit umhergeschleudert, so dass man, ist der Tiegel nicht gehörig bedeckt, meist den grössten Theil der Substanz verliert.

Aber ich habe den Schmelz, welchen ich untersuchte, fein gepulvert, bei + 120° R. getrocknet, und glaube auf diese Weise nicht, durch einen, noch in den Schmelznadeln eingeschlossenen Wassergehalt irre geführt worden zu sein. Ich muss daher annehmen, dass im Schmelze ebenfalls verschiedene Mengen von organischen Bestandtheilen gefunden werden.

Morichini fand 30.0 pCt. und *Lassaigne* 20.0 im Schmelze der Menschenzähne. Aber ich möchte fast glauben, dass in diesen Analysen, besonders bei der ersten, nicht gehörig ausgetrocknet wurde. In dem Schmelze der Thierzähne fand ich noch etwas mehr organische Substanz, als in dem der menschlichen Zähne, so bei einem Pferde 19.73 pCt. Versuche, die ich anstellte, die organische Substanz des Schmelzes durch Entfernung der anorganischen Substanz mittelst Salzsäure zu be-

stimmen, missglückten, indem, wie ich schon oben bemerkte, ein Theil der organischen Substanz aller Knochen, auch in sehr verdünnter Säure löslich ist. —

Anorganische Substanz der Zähne überhaupt.

Berzelius sagt,*) dass die Knochenerde des Zahnknochens in ihrer Zusammensetzung, beim Menschen von dem der übrigen Knochen abweiche. Auch bei dem Schmelze der Menschen-Zähne und bei dem Zahnknochen des Ochsen hat er dasselbe gefunden. Der Schmelz der Ochsenzähne hingegen stimmte hinsichtlich der Zusammensetzung der Knochenerde, mit den übrigen Knochen zusammen.

Ich bin, um die Zusammensetzung der phosphorsauren Kalkerde zu erfahren, bei den Zähnen, wie bei den Knochen auf die Weise zu Werke gegangen, dass ich den geglühten und hierauf mit kohlensaurem Ammoniak befeuchteten und nochmals schwach geglühten Knochen wog, wodurch der Gehalt an organischer Substanz bestimmt wurde. Es wurde hierauf mit Salzsäure gelöst, die Phosphorsäure durch essigsaures Blei, der Ueberschuss dieses letzteren wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt, und nach dem Erwärmen der Flüssigkeit die Kalkerde mit kleesaurem Ammoniak ausgefällt. Die durch Glühen kohlensauer gewordene Kalkerde, wurde als rein berechnet, und von derselben so viel abgezogen, als die Kohlensäure bedurfte, deren Menge schon vorher durch einen eigenen Versuch direct in Erfahrung gebracht war.

Die durch Wasser ausziehbaren Salze, und die phosphorsaure Talkerde, die durch Versuche ebenfalls bekannt waren, wurden dann zu der Menge des kohlensauren Kalkes gerechnet. Wenn die jetzt noch übrig bleibende Menge reiner Kalkerde als $\dot{C}a^3\ddot{P}^2$ berechnet wurde, fand sich bei den Knochen das Gewicht des Glührückstandes, und mithin die Zusammensetzung

*) Lehrbuch der Chemie. B. IX. p. 552. IV.

des anorganischen Bestandtheiles desselben. Diese Rechnung aber, und das Gewicht des Glührückstandes controllirten sich gegenseitig.

Auf diese Weise habe ich auch die einzelnen Substanzen der Zähne behandelt. Ich habe dabei die sehr eigenthümliche Erfahrung gemacht, dass die meisten Zähne der Säugethiere und auch die des Menschen, Zahnknochen sowohl als Schmelz, in Betreff der phosphorsauren Kalkerde, der Zusammensetzung $\dot{C}a^{8}\ddot{P}^{3}$, oder Kalkerde 51.549 und Phosphorsäure 48.451, entsprechen, dass aber im Schmelze sowohl, als im Zahnknochen, bisweilen scheinbare Anomalien vorkommen, so dass die Rechnung durchaus nicht stimmt, welches bei den Knochen, sehr kleine Differenzen abgerechnet, stets der Fall ist.

Die ersten Versuche, welche ich mit menschlichen Zahnknochen anstellte, zeigten eine den übrigen Knochen analoge Zusammensetzung in Betreff des phosphorsauren Kalkes. Weitere Versuche aber ergaben ein anderes Verhältniss desselben, und zufällig ein solches, dass ich bereits glaubte, ein neues phosphorsaures Kalksalz gefunden zu haben, in der procentischen Zusammensetzung von: Kalkerde 64.42 und Phosphorsäure 35.58, welches sich berechnen liess:

	Gefunden.	Atome.	Atomzahl.	Berechnet.
Kalkerde .	64.42	9	3204.9	64.23
Phosphorsäure .	35.58	2	1784.4	35.77
	100.00	11	4989.3	100.00

Aber fortgesetzte Untersuchungen zeigten mir, dass dieses Verhältniss sich nicht constant blieb, obgleich, wie ich indess glaube, wohl zufällig, einige Versuche sehr wohl mit dieser Rechnung stimmten.

Alles was ich hierüber also angeben kann, ist, dass fast in allen Fällen sich ein scheinbarer Ueberschuss an Kalkerde ergab, und dass diess öfter bei Menschenzähnen, als bei Thierzähnen der Fall war. Ich glaube nicht fürchten zu müssen, dass diese Unregelmässigkeit in der Zusammensetzung des phosphorsauren Kalkes nur scheinbar sey, und etwa von unregelmässigem Austrocknen herrührt, denn es wurde, wie schon

angegeben, bei + 120° R. getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Es muss mithin wohl angenommen werden, dass in manchen Zähnen die Zusammensetzung der Knochenerde eine andere, als die gewöhnliche ist.

Sollte diess vielleicht der Anfang eines pathologischen Processes seyn? Ich glaube nicht, indem ich die Erscheinung auch bei einigen Thierzähnen gefunden habe. Aber ich habe nie, einige Pferdezähne abgerechnet, jemals eigentliche cariöse Thierzähne getroffen, und selbst bei diesen Pferdezähnen (Schneidezahn) stimmten die Erscheinungen nicht vollkommen mit denen der menschlichen überein. Auch beim Zahnschmelz habe ich Aehnliches beobachtet, und bald die Knochenerde normal, bisweilen aber auch anormal zusammengesetzt gefunden, aber in fast allen diesen Fällen schien dieselbe für die procentische Zusammensetzung mehr Kalkerde zu haben, als die Knochenerde überhaupt.

Ich muss bemerken, dass ich beim Krokodil ein vollkommen normales Verhältniss gefunden habe, aber bei allen untersuchten Fischzähnen gerade das Gegentheil. Zwar konnte hier nicht der Zahnknochen vollkommen gereinigt werden, aber es zeigten doch die Analysen der ganzen Zähne, dass jedenfalls die phosphorsaure Kalkerde nicht wie in den Knochen zusammengesetzt war, und ich habe hier immer weniger Phosphorsäure gefunden, als nöthig gewesen wäre, $\dot{C}a^{8}\ddot{P}^{3}$ zu bilden.

In den wenigen Fällen, wo ich Rindensubstanz untersuchte, fand ich die Knochenerde normal.

Der kohlensaure Kalk wechselt in den Zähnen wie in den Knochen, selbst bei einzelnen Individuen derselben Species. *Berzelius* fand im Zahnknochen des Ochsen nur 1.38 pCt., während ich eine bedeutend grössere Menge fand. Im Schmelze scheint so ziemlich dieselbe Menge, als im Zahnknochen, enthalten zu seyn, denn der scheinbar grössere Gehalt desselben im Schmelz, ist durch dessen grössere Anzahl anorganischer Bestandtheile überhaupt, bedingt. Es scheint deshalb und aus dem Vorhergehenden zu erfolgen, dass der Schmelz in Betreff seiner anorganischen Bestandtheile denen des Zahnknochens sehr ähnlich oder gleich ist.

Die in Wasser löslichen Salze des Zahnes überhaupt, habe ich qualitativ und quantitativ wie jene der übrigen Knochen gefunden. Höchst auffallend aber ist die grosse Menge von phosphorsaurer Talkerde, welche manche Zähne enthalten. Schon beim Hirsch und bei einigen Pferdezähnen fand sich 3.72 und 3.53 pCt., beim Schweine aber und beim Elephanten steigert sich diese Menge auf 6.21, 6.43, 7.84, 8.20 und 12.01 pCt. Es scheint also diese Eigenthümlichkeit besonders den Pachydermen anzugehören, aber leider habe ich von diesen nur die Zähne der drei letztgenannten zur Untersuchung erhalten können, so interessant es mir gewesen wäre, solche bei mehreren Species zu verfolgen. Sie tritt nicht allein bei den Stosszähnen hervor, sondern auch, wie beim Schweine, an den andern Zähnen.

Bei allen diesen Zähnen, welche so bedeutende Mengen phosphorsaure Talkerde enthielten, war die Knochenerde normal, $\dot{C}a^3\ddot{P}^3$, und da wenig Kohlensäure gefunden wurde, erhellt deutlich aus diesen Ergebnissen, dass die Talkerde an Phosphorsäure gebunden ist, und nicht an Kohlensäure, wie ich schon oben ausgesprochen habe, indem die geringe Menge Kohlensäure in keinem Falle hinreichen würde, die Talkerde zu sättigen.

Ueber die physiologische Bedeutung dieser grossen Menge phosphorsaurer Talkerde in den Zähnen dieser Dickhäuter, weiss ich nicht wohl eine haltbare Vermuthung aufzustellen. Sie ist indessen keinenfalls zufällig und eben so wenig dem Knochensysteme gedachter Thiere überhaupt angehörig, wie die vorhergehenden Analysen von Knochen beweisen.

Es haben übrigens wenige Beobachter, ausser *Berzelius*, der phosphorsauren Talkerde in den Zähnen ihre Aufmerksamkeit zugewendet. Bloss *Morichini* gab für den Schmelz des Menschenzahnes 9 pCt. Talkerde an. Aber seine ganze Analyse giebt, auch abgesehen von den 30 pCt. organischer Substanz, so eigenthümliche Resultate, dass ich ihr sehr wenig Glauben schenken kann.

Pathologische Knochen.

Pathologische Knochen.

Von der Struktur und der mikroskopischen Beschaffenheit der meisten Knochen, deren Analysen hier folgen, habe ich schon oben gesprochen, weshalb ich mich jetzt begnügen werde, nur kurz hierauf hinzudeuten und auf die Abbildungen der Durchschnitte zu verweisen, wo solche gegeben sind.

Das Meiste, was ich von den Krankheitsverhältnissen der Individuen erfahren konnte, habe ich entweder ebenfalls schon oben angegeben, oder werde es hier thun. Aber diese Notizen sind nicht zahlreich. Diess ist indess nicht meine Schuld.

Dass ich die Knochen von Menschen, Säugethieren und Vögeln hier zusammengestellt habe, wird kaum einer Entschuldigung bedürfen.

Rhachitis.*)

1

Ulna eines Kindes (von 5 — 6 Jahren?).

Ich erhielt Ulna und Radius ohne weitere Bezeichnung. Beide waren stark gekrümmt, ein Theil der Markkänälchen bedeutend erweitert und seitlich in die Länge gezogen, während zwischen diesen noch vollkommen normale Kanälchen auftraten.

*) Der sehr geehrte und mir befreundete, gelehrte Uebersender dieses Knochens mag entschuldigen, dass ich Rhachitis angegeben habe und zugleich das Alter des Individuums rathweise beisetzte.

Die Knochenkörperchen waren dunkel, ihre Ausläufe deutlich sichtbar, und es war zwischen ihnen und denen gesunder Knochen kein Unterschied zu bemerken. Anschwellungen waren weder in der Nähe der Gelenke, noch im weitern Verlaufe des Knochens zu bemerken.

Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde m. etw. Fluorcalcium	47.83
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.42
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.23
Salze	1.82
Knorpelsubstanz	35.61
Fett	6.09
	100.00
Organische Substanz . . .	41.70
Anorganische Substanz . . .	58.30
	100.00

Mit Hinweglassung des Fettes ergibt sich:

Knorpelsubstanz . . .	37.91
Knochenerde	62.09
	100.00

Es konnten Spuren von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Kalkerde nachgewiesen werden.

Osteomalacie.

2.

Tibia eines Weibes von 75 Jahren.

Dieses Knochens ist oben erwähnt, und ein Querschnitt desselben findet sich auf Tab. III. Fig. 9 in 180facher Vergrösserung.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	55.01
Kohlensaure Kalkerde	4.94
Phosphorsaure Talkerde	2.01
Salze	0.31
Knorpelsubstanz	29.17
Fett	8.56
	100.00

Organische Substanz	37.73
Anorganische Substanz	62.27
	100.00

Wird das Fett hinweggelassen, ergibt sich:

Knorpelsubstanz	34.92
Knochenerde	68.08
	100.00

3.

Femur eines Weibes von 83 Jahren.

Auch dieses Knochens wurde schon oben erwähnt. Es findet sich auf Tab. III. Fig. 7 ein Querschnitt und Fig. 8 ein Längsschnitt bei 180facher Vergrösserung gezeichnet.

Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	46.79
Kohlensaure Kalkerde	6.37
Phosphorsaure Talkerde	1.20
Salze	1.37
Knorpelsubstanz	30.99
Fett	13.28
	100.00

Organische Substanz	44.27
Anorganische Substanz	55.73
	100.00

Mit Hinweglassung des Fettes:

Knorpelsubstanz	34.47
Knochenerde	65.53
	100.00

4.

Femur eines Mannes von 60 Jahren.

Ich habe diesen Knochen unter der Bezeichnung »Osteomalacie« erhalten, und es zeigten auch allerdings die Durchschnitte desselben eine stärkere und unregelmässige Erweiterung der Markkanälchen, obgleich die meisten Knochenkörperchen noch gefüllt erschienen, und auch die radienartigen Ausläufe an denselben ebenfalls zum grössten Theile sichtbar waren. Die ganze Masse des Knochens hatte nicht abgenommen, d. h. die

Knochenwände waren so stark, als wie bei gesunden Knochen, aber stark mit Fett durchdrungen. Aus diesen Gründen, und da die Analyse wirklich einen ziemlich geringen Gehalt an anorganischen Theilen ergab, habe ich dieselbe angereiht. Es scheint der vorliegende Fall ein geringer Grad von Osteomalacie gewesen zu seyn. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	53.25
Kohlensaure Kalkerde . . .	7.49
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.22
Salze	1.35
Knorpelsubstanz	32.54
Fett	4.15
	100.00
Organische Substanz . . .	36.69
Anorganische Substanz . . .	63.31
	100.00
Mit Hinweglassung des Fettes:	
Knorpelsubstanz . . .	33.93
Knochenerde . . .	66.07
	100.00

Bei den zwei ersten der so eben angegebenen Fälle von Osteomalacie habe ich wieder Spuren von schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Natron gefunden. Es war schon in der salzsauren Lösung der ungeglühten Knochen Schwefelsäure nachzuweisen, weshalb nicht anzunehmen ist, dass die schwefelsauren Salze durch Verbrennung des Schwefelgehaltes des Knorpels herzuleiten sind. In der zuletzt angegebenen Analyse fand ich keine Schwefelsäure, wohl aber, gegen gesunde Knochen gehalten, einen ziemlich starken Chlornatriumgehalt.

Knochenbrüchigkeit.

5.

Schon oben habe ich erwähnt, dass die mikroskopische Beobachtung und das äussere Ansehen der Knochen, die ich als Thieren angehörig, welche an dieser Krankheit gelitten hatten, erhielt, keinen Unterschied von gesunden Knochen er-

gaben. Auch die chemische Untersuchung ergab dieselben Resultate. Da es aber keinem Zweifel unterliegt, dass die untersuchten Knochen wirklich von knochenbrüchigen Individuen herrührten, führe ich die Ergebnisse der Analysen nichts desto weniger hier an.

Ergibt sich durch weitere Analysen mit anderen solchen Knochen ein gleiches Resultat, so erscheint dieses jedenfalls merkwürdiger, als wenn ein bedeutender Unterschied in der Zusammensetzung dieser Knochen gegen die von gesunden Thieren wäre gefunden worden. Die untersuchten Knochen gehörten einer $3^1/_2$jährigen Kuh an. Es wurde gefunden:

Phosphorsaure Kalkerde	Humerus.	Ulna.	Costae.
mit Fluorcalcium . . .	58.49	57.12	48.32
Kohlensaure Kalkerde . .	8.71	7.99	7.79
Phosphorsaure Talkerde . .	0.82	0.82	0.90
Salze	0.88	0.84	0.81
Knorpelsubstanz . . .	30.20	32.43	40.77
Fett	0.90	0.80	1.41
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	31.10	33.23	42.18
Anorganische Substanz . .	68.90	66.77	57.82
	100.00	100.00	100.00

Es ist allerdings richtig, dass diese Knochen keinen bedeutenden Gehalt an anorganischer Substanz haben, aber die Differenz ist zu gering, um die grosse Zerbrechlichkeit der Knochen, welche bei den Thieren im lebenden Zustande stattfindet, zu bedingen.

Caries.

Handknochen eines Mannes.

6.

Auch dieses Knochens wurde schon oben erwähnt. Es wurde der Mittelhandknochen und eine Phalanx untersucht, nebst den Gelenkköpfen des Mittelhandknochens. Der Mittelhandknochen war scheinbar am stärksten angegriffen. Tab. III Fig. 10 zeigt einen Querdurchschnitt der Phalanx bei 180facher Vergrösserung.

	Mittelhandknochen.	Gelenkköpfe desselben.	Phalanx.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	49.77	31.36	49.36
Kohlensaure Kalkerde .	7.24	4.07	8.06
Phosphorsaure Talkerde	1.11	0.83	0.96
Salze	0.30	0.30	0.40
Knorpelsubstanz . .	37.97	59.36	37.47
Fett	3.61	4.08	3.71
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	41.58	63.44	41.18
Anorganische Substanz	58.42	36.56	58.82
	100.00	100.00	100.00
Fettfrei berechnet, wird erhalten:			
Organische Substanz .	39.40	62.09	39.96
Anorganische Substanz	60.60	37.91	60.04
	100.00	100.00	100.00

Femur eines Mannes.

7.

Tab. III Fig. 1 zeigt ein Stück dieses Femur in natürlicher Grösse, Fig. 11 einen Querschnitt bei 180facher Vergrösserung. Es wurde ebenfalls schon oben von diesem Knochen gesprochen. Bei der folgenden Analyse sind I. die Auswucherungen, die sich an demselben befinden, II., die Masse des Knochens selbst.

	I.	II.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	51.53	54.93
Kohlensaure Kalkerde	5.44	5.97
Phosphorsaure Talkerde . . .	3.43	3.70
Salze	0.91	0.89
Knorpelsubstanz	35.69	31.44
Fett	3.00	3.02
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	38.69	34.46
Anorganische Substanz . . .	61.31	65.54
	100.00	100.00

Fettfrei berechnet:	I.	II.
Knorpelsubstanz	36.79	32.42
Knochenerde	63.21	67.58
	100.00	100.00

Gaumenbein eines Weibes.

8.

Bei einem 40jährigen Individuum war in Folge eines langwierigen syphilitischen Leidens, Caries eingetreten, und es wurde ein Stück des Os palatinum herausgenommen. Es war dasselbe stark zerfressen und Durchschnitte zur mikroskopischen Beobachtung zu schleifen war unmöglich. Sein Gewicht betrug 1.072 Grammen. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	45.14
Kohlensaure Kalkerde . .	5.03
Phosphorsaure Talkerde . .	2.40
Salze	0.82
Knorpelsubstanz . . .	42.34
Fett	4.27
	100.00
Organische Substanz . .	46.61
Anorganische Substanz . .	53.39
	100.00
Fettfrei berechnet:	
Knorpelsubstanz . . .	44.24
Knochenerde . . .	55.76
	100.00

Es wurde schwefelsaures Natron und schwefelsaure Kalkerde, doch in sehr geringer Quantität, gefunden.

Tibia eines Mannes von 25 Jahren.

9.

Das Stückchen, welches ich erhielt, war aus der Gelenkfläche genommen. Es war sehr zerfressen und sichtlich stark mit Fett durchdrungen. Ausser der sehr gedrängten Notiz: »Caries« war neben der Bezeichnung des Knochens Nichts weiter über den Verlauf der Krankheit zu erfahren. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	47.79
Kohlensaure Kalkerde	6.44
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.30
Salze	2.00
Knorpelsubstanz	28.87
Fett	13.60
	100.00
Organische Substanz . . .	42.47
Anorganische Substanz . . .	57.53
	100.00

Fettfrei berechnet, ergiebt sich:

Knorpelsubstanz	33.42
Knochenerde	66.58
	100.00

Unter den Salzen war eine ziemliche Quantität Chlornatrium mit einbegriffen. Von schwefelsauren Salzen war in der salzsauren Lösung nur eine geringe Spur.

Tarsus eines Mannes zwischen 40—50.

10.

Die ganze Fusswurzel stark cariös. Weitere Angaben fehlen.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	39.22
Kohlensaure Kalkerde . .	6.86
Phosphorsaure Talkerde . .	0.50
Salze	2.10
Knorpelsubstanz . . .	29.23
Fett	22.09
	100.00
Organische Substanz . . .	51.32
Anorganische Substanz . .	48.68
	100.00
Knorpelsubstanz . . .	37.52
Knochenerde	62.48
	100.00

Ausser wenigem kohlensauren Natron, bestanden die aus dem Glührückstande ausziehbaren Salze bloss aus Chlornatrium.

Os nasale eines 15jährigen Mädchens.

11.

Caries, nach Angabe des Arztes in Folge von Scrophela entstanden.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	45.77
Kohlensaure Kalkerde . .	3.77
Phosphorsaure Talkerde . .	1.45
Salze	1.10
Knorpelsubstanz . . .	38.62
Fett	9.29
	100.00
Organische Substanz . . .	47.91
Anorganische Substanz . .	52.09
	100.00
Knorpelsubstanz . . .	— —
Knochenerde	— —

RADCLIFFE

Die in Wasser löslichen Salze bestanden wieder zum grössten Theile aus Chlornatrium, neben kohlensaurem Natron und Spuren von Schwefelsäure.

Vertebra lumbaris eines 40jährigen Weibes.

12.

Es war diess der einzige cariöse Knochen, den ich frisch von der Leiche erhalten habe, und in welcher noch die Ausfüllungsmasse der cariösen Höhle anwesend war. Es bestand dieselbe aus einer dicklichen röthlichgelben Substanz, welche verdicktem gutartigen Eiter ähnlich war. Sie konnte zum Theile leicht aus dem entzwei gesägten Knochen genommen werden, und es fand sich dabei, dass sie mit häutigen Fragmenten durchzogen war, von welchen einige noch fest an der inneren, durch Caries entstandenen Höhle des Knochens hafteten und mittelst der Scheere leicht von selben getrennt werden konnte. Es erwiesen sich diese häutigen Theile als Knochenknorpel, und waren mithin, wie ich glaube, die letzten Reste

des zerstörten Knochens. Die Knorpelsubstanz hat also der Zersetzung am längsten widerstanden, während die vorher mit ihr vereinigte Knochenerde durch den Krankheitsprozess aufgelöst wurde.

Was ohne Hülfe der Scheere aus der pathologischen Höhle genommen werden konnte, wurde für sich untersucht. Es wurden so nahe an 1.700 Grammen erhalten.

Durch Behandlung mit Salpeterwasser und Filtriren konnte deutlich eiweissartige Substanz nachgewiesen werden.

Eben so fand ich deutliche Anzeichen von Milchsäure, oder vielmehr von milchsauren Salzen, denn es war, wie die vollkommen neutrale Reaction der Substanz zeigte, keine freie Säure vorhanden.

Durch verschiedene Behandlungsweisen, des in einzelnen Parthien getheilten Materiales, wurde, für 100.0 berechnet, erhalten:

Feste Substanz . . .	18.7
Wasser und flüchtige Theile .	81.3
	100.0
Der feste Rückstand gab:	
Eiweissartige Substanz . .	19.7
Alkoholextract und milchsaure Salze	0.9
Wasserextract . . .	2.4
Häutige Knorpelsubstanz . .	51.0
Fett	7.2
Feuerbeständige Salze . .	18.8
	100.0
Die feuerbeständigen Salze bestanden aus:	
Phosphorsaurer Kalkerde . .	90.0
Chlornatrium . . .	3.1
Schwefelsaurem, kohlensaurem, phosphorsaurem Alkali, Talkerde und Spur von Eisen . . .	6.9
	100.0

Von der Knorpelsubstanz war zu wenig vorhanden, um eine Elementaranalyse mit derselben vornehmen zu können. Es

wurde dieselbe unter Zusatz von etwas Kali mit Salpeterlösung behandelt, und nach öfterer Erneuerung der Flüssigkeit und dem Auswaschen der zurückbleibenden Häute, solche mit Aether und Alkohol ausgekocht. Als hierauf mit Wasser 48 Stunden gekocht worden war, hatten sich dieselben fast gänzlich gelöst. Die Lösung gab mit allen Reagentien auf Leim reichliche Niederschläge, aber es wurden auch durch Essigsäure und Alaunlösung Trübungen erhalten, welche sich in überschüssigem Zusatze der Reagentien nicht wieder lösten; es war also neben dem Glutin auch Chondrin anwesend.

Die Masse des Knochens selbst in der Nähe der cariösen Höhle enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	44.05
Kohlensaure Kalkerde . . .	3.45
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.02
Salze	1.70
Knorpelsubstanz . . .	41.42
Fett	8.36
	100.00
Organische Substanz . . .	49.78
Anorganische Substanz . . .	50.22
	100.00
Fettfrei berechnet:	
Knorpelsubstanz . . .	45,19
Knochenerde	54.81
	100.00

Anchylosis.

13.

Das Ellbogengelenk eines erwachsenen Individuums, über welches übrigens nichts weiter in Erfahrung gebracht werden konnte, war vollkommen verwachsen, so dass im lebenden Zustande auf keinen Fall der Vorderarm gebogen werden konnte. Angeblich war diese Verwachsung durch Caries entstanden.

Ein in der Richtung der Gelenkfläche geführter Durchschnitt zeigte jedoch keine Caries. Es wurde I. die verwachsene

Stelle, II. die spongiöse Substanz vom Gelenkkopfe des Humerus untersucht.

	I.	II.
Phosphorsaure Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	58.51	56.64
Kohlensaure Kalkerde	7.83	7.64
Phosphorsaure Talkerde	1.10	1.11
Salze	0.70	0.70
Knorpelsubstanz	32.86	32.81
Fett	1.00	1.10
	100.00	100.00
Organische Substanz	33.86	33.91
Anorganische Substanz	66.14	66.09
	100.00	100.00

Necrose.

14.

Phalanx eines Mannes zwischen 40 — 50 Jahren. Aus einem Panaritium ausgestossen.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	72.63
Kohlensaure Kalkerde	4.03
Phosphorsaure Talkerde	1.93
Salze	0.61
Knorpelsubstanz	19.58
Fett	1.22
	100.00
Organische Substanz	20.80
Anorganische Substanz	79.20
	100.00

Diese geringe Menge organischer Substanz blieb sich in andern necrotischen Knochen nicht gleich. Ich hatte noch Gelegenheit, Knochenstückchen zu untersuchen, welche in zwei verschiedenen Fällen während der langwierigen Heilung von Knochenbrüchen ausgestossen wurden, I. von einer 60jährigen Frau, II. von einem etwa 50jährigen Manne. Es waren aber selbe so klein, dass eine vollständig durchgeführte Analyse kein

genaues Resultat versprach, weshalb sie nur auf den Gehalt an Knorpelsubstanz und Knochenerde untersucht wurde. Ich erhielt:

	I.	II.
Organische Substanz .	37.87	31.58
Anorganische Substanz	60.77	67.33
Fett . . .	1.36	1.09
	100.00	100.00

Exostose
am Humerus eines Huhnes.
15.

Ich habe des einzigen Falles, in welchem ich eine Exostose erhalten konnte, schon oben erwähnt, und es sind auf Tab. III Fig. 12 und 13 Durchschnitte, sowohl der pathologischen Auswucherung, als auch des Knochens selbst bei 180facher Vergrösserung gegeben. Zur Vergleichung wurde Ulna und Radius von demselben Flügel des Thieres untersucht. I. Die Exostose. II. Ulna und Radius zusammen.

	I.	II.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	47.99	60.95
Kohlensaure Kalkerde . .	1.00	2.84
Phosphorsaure Talkerde . .	1.55	1.39
Salze	0.91	0.93
Knorpelsubstanz . . .	45.74	32.88
Fett	2.81	1.01
	100.00	100.00
Organische Substanz . . .	48.55	33.89
Anorganische Substanz . .	51.45	66.11
	100.00	100.00

Accidentell gebildeter Zahn
am Hinterschädel eines Pferdes.
16.

Dieser pathologischen Bildung wurde ebenfalls schon oben erwähnt, weshalb hier bloss die Resultate der Analyse angeführt werden. Es wurde, da eine Trennung des Zahnknochens,

des eingewachsenen Schmelzes und der Rindensubstanz unmöglich erschien, die ganze Substanz zusammen analysirt, und schon hieraus ergiebt sich, dass nicht nur die Struktur des Präparates, sondern auch seine Bestandtheile, denen der wirklichen Zähne sehr nahe, oder gleichkommen. Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	73.04
Kohlensaure Kalkerde . . .	4.11
Phosphorsaure Talkerde . .	3.03
Salze	0.85
Knorpelsubstanz . . .	18.15
Fett	0.82
	100.00
Organische Substanz . . .	18.97
Anorganische Substanz . . .	81.03
	100.00

Verkümmerung des Knochens. (Atrophie?)

17.

Bei einem erwachsenen, scheinbar gesunden Kaninchen, männlichen Geschlechtes, wurde Ulna und Radius der linken Seite in einen Knochen verschmolzen gefunden. Dabei war der Knochen dünner und kürzer, als die gesunde Ulna der rechten Seite. Es wurde zur Vergleichung II. der Humerus des linken Fusses und III. das Femur derselben Seite untersucht. I. ist der verkümmerte Knochen.

Phosphorsaure Kalkerde	I.	II.	III.
mit Fluorcalcium .	56.28	60.53	60.48
Kohlensaure Kalkerde .	6.52	10.02	10.37
Phosphorsaure Talkerde	0.92	1.27	1.26
Salze	1.04	1.03	1.10
Knorpelsubstanz . .	34.01	26.04	24.87
Fett	1.23	1.11	1.92
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz .	35.24	27.15	26.79
Anorganische Substanz	64.76	72.85	73.21
	100.00	100.00	100.00

Callus.

18.

Da diese Callusmassen sämmtlich schon oben beschrieben wurden, folgen hier bloss die Ergebnisse der Analysen.

Grosse Callusmassen am Femur von *Lepus timidus*.
(Tab. III. Fig. 2.)

	I.	II.	III.
Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	32.62	38.69	59.32
Kohlensaure Kalkerde . .	1.01	1.70	1.89
Phosphorsaure Talkerde . .	1.13	1.15	1.80
Salze	1.79	1.99	1.00
Knorpelsubstanz . . .	61.41	54.47	33.26
Fett	2.04	2.00	2.73
	100.00	100.00	100.00
Organische Substanz . .	63.45	56.47	35.99
Anorganische Substanz . .	36.55	43.53	64.01
	100.00	100.00	100.00

I. und II. sind einzelne Partieen der Callusmasse von verschiedenen Stellen derselben, aber gleich weit von Knochen, genommen. Die in Wasser löslichen Salze der geglühten Substanz waren dieselben, wie beim gesunden Knochen. III. ist ein Stück des gebrochenen Femur, hervorstehend aus der Callusmasse. Auffallend ist hier die verhältnissmässig geringe Menge von anorganischer Substanz gegen jene, welche die Knochen der Familie *Lepus* überhaupt zeigen. Ich habe keine andere Röhrenknochen dieses Individuums untersuchen können.

Callus der Tibia von *Lepus Cuniculus*.

19.

Altes Thier. Tab. III. Fig. 6. Querschnitt 180fach vergrössert.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	36.83
Kohlensaure Kalkerde . . .	10.84
Phosphorsaure Talkerde . .	2.06
Salze	1.04

Knorpelsubstanz . . .	46.78
Fett	1.45
	100.00
Organische Substanz . .	48.23
Anorganische Substanz . .	51.77
	100.00

Callus der Rippe von *Equus caballus*.

20.

Tab. III. Fig. 5, und Tab. V. Fig. 8.

I. Callusmasse. II. Gesunder Knochen der männlichen Rippe.

	I.	II.
Phosphors. Kalkerde m. Fluorcalcium	43.90	52.24
Kohlensaure Kalkerde . .	5.69	10.74
Phosphorsaure Talkerde . .	1.20	1.08
Salze	0.74	1.03
Knorpelsubstanz . . .	46.97	33.95
Fett	1.50	0.96
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	48.47	34.91
Anorganische Substanz . .	51.53	65.09
	100.00	100.00

Callusmasse der Ulna von *Oriolus galbula*.

21.

Es war zu wenig Substanz vorhanden, um eine vollständige Analyse mit Erfolg durchführen zu können, weshalb blos der Gehalt an organischer und anorganischer Substanz angegeben wurde, zusammengestellt mit dem des Femur und Humerus desselben Thieres, von welchen die vollständigen Analysen oben angeführt sind.

	Callus.	Femur.	Humerus.
Organische Substanz .	48.79	29.91	24.00
Anorganische Substanz .	51.21	70.09	76.00
	100.00	100.00	100.00

Ueber die Bestandtheile der von mir analysirten pathologischen Knochen habe ich noch Folgendes zu bemerken. Die phosphorsaure Kalkerde habe ich jedesmal $\dot{C}a^{8}\ddot{P}^{3}$, wie in den gesunden Knochen auch, zusammengesetzt gefunden. Eben so waren, wenn es nicht besonders bemerkt wurde, die durch Wasser ausziehbaren Salze dieselben der gesunden Knochen.

Es war nicht wohl thunlich, alle pathalogischen Knochen für sich auf Fluor zu untersuchen. Aber doch fast von allen einzelnen Knochenkrankheiten, die ich untersuchte, standen mir von ein oder der andern Partie so grosse Mengen zu Gebot, dass wenigstens eine kleine Probe vorgenommen werden konnte. Da ich nun hier, so wie überhaupt bei allen Knochen, die ich auf Fluor untersuchte, Spuren dieses Körpers fand, habe ich keinen Anstand genommen, solches auch da anzunehmen, wo nicht speciell darauf untersucht werden konnte.

In Betreff des Verhaltens der Knorpelsubstanz der pathologischen Knochen werden weiter unten einige ausführlichere Versuche angegeben werden; hier werde ich mich bei der Uebersicht der Resultate blos begnügen anzugeben, ob durch Kochen mit Wasser Glutin oder Chondrin erhalten wurde.

Ich werde jetzt die ziemlich zahlreichen Analysen anführen, die bereits von andern Beobachtern über pathologische Knochen bekannt gemacht worden sind, und zugleich die Schlüsse, die aus denselben zu ziehen sind.

Zuerst will ich der Arbeit von *Nasse**) erwähnen, obgleich *Nasse* eigentlich keine krankhaften Knochen untersuchte. Aber viele derselben haben eine so annormale Zusammensetzung, dass es deutlich ersichtlich, wie durch die Krankheit des Individuums auch die Bestandtheile der Knochen verändert wurden.

Nasse untersuchte Knochen, welche folgenden Individuen angehörten.

I. Ein 18jähriger Jüngling mit vereiterten Lungentuberkeln und Wasserkopf.

Die Rippen platt und fest.

---

*) Journ. f. p. Chemie, B. 27. p. 274.

II. Eine 50jährige Frau, die früher sehr stark an Rhachitis gelitten hatte, mit Geschwüren des Dickdarmes und einem sechswöchentlichen mässigen Durchfalle.

Die Rippen waren hart, dick und verbogen.

III. Ein 49jähriger Mann, mit Markschwamm des Magens, sehr abgemagert.

Die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

IV. Ein 70jähriger Mann, starker Branntweintrinker und sehr schlecht genährt.

Die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

V. Ein 40jähriger Mann, seit 2 Jahren kränklich, sehr mager, mit Geschwüren des Darmkanals und Durchfall, ohne Lungentuberkeln.

VI. Ein 17jähriger kleiner magerer Knabe, früher scrofulös, dann epileptisch und zuletzt schlafsüchtig, mit Lähmung der Harnblase. Im Gehirn wenige Verhärtung, in der Lunge Brand und wenige Tuberkeln.

Die Rippen fein, dünn, leicht, eleptisch.

VII. Ein 50jähriger Mann mit Herzfehler und Wassersucht. Er starb plötzlich und war deshalb nicht sehr abgemagert.

Die Rippen waren fest.

VIII. Ein 16jähriger Knabe, sehr abgemagert und mit Lungentuberkeln.

Die Rippen sehr mit Feuchtigkeit durchdrungen, so dass das Periosteum sich vollkommen leicht abziehen liess.

IX. Ein 19jähriger Jüngling mit erweichten Lungentuberkeln, ziemlich wohl genährt, und erst seit einigen Wochen am hektischen Fieber leidend.

Die Rippen sehr fest.

X. Ein 36jähriger kräftiger Mann, ziemlich viel Branntwein trinkend, sehr abgemagert, an einer rasch entwickelten Lungenschwindsucht gestorben.

Die Rippen waren platt und ziemlich fein.

XI. Ein 30jähriger Mann mit chronischem Gehirnleiden an Lungenentzündung und Lungenlähmung, nicht abgemagert.

Die Rippen hart und dick.

XII. Eine 24jährige Frau mit Phlebitis und eiterigem Erguss im Herzbeutel. Es war dieselbe 8 Wochen vor dem Tode entbunden worden.

Die Rippen fein gebaut.

XIII. Ein 21jähriger Jüngling mit allgemeiner chronischer Wassersucht in Folge von Pleuritis.

Die Rippen dünn, leicht, blutreich, fettig.

XIV. Ein 48jähriger sehr fetter Mann, dem Branntwein in einem sehr hohen Grade ergeben, plötzlich appoplektisch geworden.

XV. Ein 25jähriger magerer Mann mit Hirnwassersucht und einem kleinen Abscesse im Gehirn.

Die Rippen waren platt, hart, blutleer.

Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

	I.	II.	III.
Fett	2.17	14.35	2.78
Gallerte (Eiweiss, Faserstoff)	52.10	37.17	39.33
Phosphorsaurer Kalk	35.96	39.53	48.70
Kohlensaurer Kalk	8.15	6.34	6.67
In Wasser lösliche Salze	0.60	0.43	0.59
Kohlensaure Kalkerde	1.02	0.23	0.28
Verlust		1.95	1.65

	IV.	V.	VI.
Fett	34.70	2.39	9.38
Gallerte (Eiweiss, Faserstoff)	31.36	44.02	42.02
Phosphorsaurer Kalk	27.84	37.39	43.69
Kohlensaurer Kalk	5.22	13.08	2.79
In Wasser lösliche Salze	0.60	0.61	0.56
Kohlensaure Magnesia	0.28	2.51	0.21
Verlust	0.00		1.35

	VII.	VIII.	IX.
Fett	14.46	2.78	3.75
Gallerte (Eiweiss, Faserstoff)	37.56	41.77	41.02
Phosphorsaurer Kalk	40.74	47.93	44.21
Kohlensaurer Kalk	6.11	6.52	10.37
In Wasser lösliche Salze	0.49	0.54	0.47
Kohlensaure Magnesia	0.35	0.36	0.18
Verlust	0.29		0.00

	Anorganische Substanz.	Organische Substanz.
XI.	56.48	43.52
XII.	49.43	50.57
XIII.	56.35	43.65
XIV.	49.05	50.95
XV.	54.81	45.19

Auch das Verhältniss des kohlensauren Kalkes zum phosphorsauren hat *Simon* berechnet und gefunden für 100.0 Kalksalze überhaupt kohlensauren Kalk:

I.	18.4 pCt.	IX.	19.0 pCt.
II.	13.8 —	X.	13.9 —
III.	12.4 —	XI.	10.9 —
IV.	15.8 —	XII.	25.4 —
V.	25.8 —	XIII.	12.6 —
VI.	6.0 —	XIV.	11.2 —
VII.	12.8 —	XV.	13.3 —
VIII.	11.9 —		

Die Talkerde hat *Nasse* als kohlensauer in Rechnung gebracht, hat aber im Durchschnitte wenig gefunden.

Die in Wasser löslichen Salze fand *Nasse* im Mittel zu 52.0 pCt., wobei aber das Fett nicht hinweg gerechnet wurde. Er fand dieselben, bestehend aus:

Kohlensaurem Natron .	25.3
Chlornatrium . .	13.4
Phosphorsaurem Natron	10.1
Schwefelsaurem Natron	03.2
	52.0

Das kohlensaure Natron betrachtet er als aus milchsaurem entstanden. Er bemerkt, dass diese Zusammensetzung nicht jener der Salze des Blutes entspricht, besonders enthält das Blut im Verhältniss mehr Kochsalz.

Von dieser Arbeit gehe ich zu den Untersuchungen eigentlicher pathologischer Knochen über.

Rhachitis.

Vollständige Analysen von rhachitischen Knochen sind einige vorhanden.

*Marchand**) fand in denselben:

	Rückenwirbel.	Radius.
Knorpel	75.22	71.26
Fett	6.12	7.50
Phosphorsaure Kalkerde	12.56	15.11
Phosphorsaure Talkerde	0.92	0.78
Kohlensaure Kalkerde	3.20	3.15
Schwefelsaure Kalkerde, Schwefelsaures Natron	0.98	1.00
Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen, Verlust	1.00	1.20
	100.00	100.00

	Femur.	Sternum.
Knorpel	72.20	61.20
Fett	7.20	9.34
Phosphorsaure Kalkerde	14.78	21.35
Phosphorsaure Talkerde	0.80	0.72
Kohlensaure Kalkerde	3.00	3.70
Schwefelsaure Kalkerde, Schwefelsaures Natron	1.02	1.68
Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen, Verlust	1.00	2.01
	100.00	100.00

Die Knochen waren von einem Kinde, und wurden gleich nach dem Tode zur Analyse verwendet.

Der Knochenknorpel gab weder Leim, noch Chondrin.

Der Harn desselben Kindes, welchen *Marchand* kurz vor dem Tode desselben untersuchte, enthielt eine grosse Menge phosphorsaurer Salze, und 5 — 6mal mehr, als im normalen Zustande. Dabei fand *Marchand* die vierfache Menge Milchsäure im Harne, als gewöhnlich, und schliesst, dass durch irgend einen Umstand

*) Journal f. p. Chemie, B. XXVII. p. 92. 1842.

sich diese Säure im Körper vermehrt habe, mehr Knochenerde aufgelöst habe, als sonst geschieht und gewöhnlich durch den Harn entfernt wird, und dass, während nicht durch den Stoffwechsel wieder so viel Knochenerde zugeführt werden könne, auf solche Weise das bedeutende Uebergewicht der Knorpelsubstanz entstanden, und hiedurch die Krankheit bedingt sey. Diese Behauptung gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass besonders Kinder an Rhachitis leiden, welche sehr lange Muttermilch trinken.

Marchand macht darauf aufmerksam, dass durch zweckmässige Diät dem Uebel am leichtesten zu steuern sein würde, indem man keine Nahrungsmittel reichen sollte, die Milchsäure zu erzeugen im Stande sind, wie Milch selbst, oder Stärke, Gummi und Zuckerhaltige Substanzen, sondern solche, die phosphorsaure Kalkerde enthalten.

Lehmann *) hat die Tibia von drei rhachitischen Kindern untersucht. Er fand:

	I.	II.	III.
Knorpelmasse . .	54.14	60.14	58.77
Fett	5.84	6.22	6.94
Phosphorsaurer Kalk . .	32.04	26.94	28.13
Kohlensaurer Kalk . .	4.91	4.88	3.75
Phosphorsaure Talkerde .	0.98	0.81	0.87
Kochsalz	0.21	0.27	0.28
Natron	0.54	0.81	0.73
Verlust . . .	0.54	0.99	0.53

Die gefundenen Mengen schwefelsauren Kalkes und schwefelsauren Natrons berechnete er als kohlensauren Kalk und als reines Natron.

Davy fand folgende Mengen von anorganischer Substanz in rhachitischen Knochen:

Femur . .	37.8
Processus spinosus .	40.7
Rippe . .	40.8

*) Jahrbücher der gesammten Medicin von C. Ch. Schmidt. B. 38. p. 280. 1843.

Tibia . .	26.0
Scheitelbein . .	27.1

Ephraim fand

Organische Substanz	64.271
Anorganische Substanz	35.729

Diese bestanden aus 31.289 phosphorsaurer Erden, 4.017 kohlensaurem Kalke und 0.423 löslichen Salzen.

Auch *Ragsky* hat rhachitische Knochen untersucht. Ein Schulterblatt und einen Humerus.

Er erhielt:

Phosphorsaure Kalk- und Talkerde .	15.60
Kohlensaure Kalkerde . . .	2.66
In Wasser lösliche Salze . . .	0.62
Knorpel, Gefässe und Fett . . .	81.12
	100.00

Wenn man diese Resultate übersieht, so bemerkt man sogleich, dass in Betreff des Gehaltes an organischer Substanz bedeutende Unterschiede herrschen, während sich der Fettgehalt so ziemlich gleich bleibt.

Da bei *Ragsky's* Analyse Fett und Knorpel zusammen berechnet ist, so findet sich daselbst die grösste Menge von organischer Substanz, es ist aber zu vermuthen, dass der eigentliche Gehalt an Knorpel mit den mittleren von *Marchand* erhaltenen Resultaten zusammentrifft, wenn man nämlich einen Fettgehalt von etwa 7.0 pCt. annimmt.

Offenbar sind diese verschiedenen Resultate durch das mehr oder weniger Vorwärtsgeschrittensein der Krankheit bedingt. Die Knochen, welche ich analysirt habe, scheinen noch am wenigsten angegriffen, trotz dem, dass sie stark gekrümmt waren, und auch die mikroskopische Struktur bedeutende Abweichungen gegen gesunde Knochen zeigte. Die drei, von *Lehmann* untersuchten Fälle stehen in der Mitte.

Auffallend ist das Verhalten der Knorpelsubstanz dieser Knochen.

Marchand konnte weder Glutin noch Chondrin erhalten. *Lehmann* giebt an, dass er durch längeres Kochen Chondrin

erhalten habe. Es wäre also die Glutin gebende Substanz in Chondrin gebende verwandelt worden.

Ragsky erhielt durch Kochen der von ihm untersuchten Knochen eine schwach gelatinirende Flüssigkeit, die alle Reactionen des Glutin zeigte. Die Knochen, die ich untersucht habe, gaben Glutin. Ich kochte den durch Ausziehen mit verdünnter Säure erhaltenen Knorpel, nach dem hinlänglichen Auswaschen, mit Wasser, und prüfte denselben von drei zu drei Stunden mit Reagentien, aber auch durch 56 Stunden langes Kochen konnte weder mit Essigsäure noch mit Alaunlösung eine Trübung erhalten werden, wohl aber schon in der ersten Stunde alle Reactionen auf Glutin, mit Ausnahme des Niederschlages, der in Glutinlösungen mit Chromsäure hervorgebracht wird. Eine Veränderung der Knorpelsubstanz scheint übrigens hierdurch angedeutet, denn es reicht sonst schon ein einstündiges Kochen des Knorpels hin, um mit Chromsäure Trübung oder Niederschlag zu erhalten. Ich werde weiter unten beim Knochenknorpel ausführlicher dieser Reactionen erwähnen.

Marchand's Vermuthung, nach welcher Rhachitis durch vermehrte Milchsäurebildung im Organismus hervorgerufen wird, erscheint mir sehr statthaft, und schon wegen der von ihm im Haare gefundenen grossen Menge von Milchsäure und Kalkerde annehmbar, indessen habe ich in den von mir untersuchten rhachitischen Knochen keine Milchsäure finden können.

Osteomalacie.

Es sind über solche Knochen mehrere Untersuchungen vorhanden. *Bostock* fand in denselben:

	Rückwirbel.
Phosphorsaure Kalkerde	13.60
Phosphorsaure Talkerde	0.82
Kohlensaure Kalkerde	1.13
Schwefelsaure Kalkerde u. phosphorsaures Natron	4.70
Knorpel	79.75

Prösch fand:

	Rückenwirbel.	Rippen.
Phosphorsaure Kalkerde . .	13.25	33.60
Kohlensaure Kalkerde . .	5.95	4.60
Schwefelsaure Kalkerde und phosphorsaures Natron . . .	0.90	0.40
Knorpel	74.64	49.77
Fett	5.26	11.63
	100.00	100.00

Ragsky hat ebenfalls solche Knochen untersucht. Er fand:

	Rippe.
Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde .	17.48
Kohlensaure Kalkerde und Salze .	6.32
Knorpel, Gefässe, Fett . . .	76.20
	100.00

Eine Analyse von *Bogner*)*, der die Knochen eines 32jährigen Mannes untersuchte, ergab:

	Schädel.	Radius.	Femur.	Patella.
Phosphorsaure Kalkerde	26.92	28.11	23.50	23.28
Kohlensaure Kalkerde	0.98	1.07	0.97	0.94
Phosphorsaure Talkerde	5.40	6.35	5.07	5.08
Knorpel und Gefässe	65.85	63.42	69.77	70.60
Natron, Eisen, Verlust	0.85	1.05	0.69	0.64
	100.00	100.00	100.00	—

In fettfreien osteomalacischen Knochen fand *Lehmann**)*

	I.	II.	III.
Phosphorsaure Kalkerde .	36.863	31.718	35.871
Andere Salze . .	4.968	7.913	5.684
Knorpel . . .	58.169	60.369	58.445
	100.000	100.000	100.000

*) Valentins Repertorium 1842. p. 394.

**) Jahrbücher für die gesammte Medicin von C. Ch. Schmidt. B. 38. p. 280. 1843.

In anderen Knochen von zwei 40jährigen, mit Osteomalacie behafteten, fand derselbe Beobachter:

	I.		II.	
	Femur.	Costa.	Femur.	Costa.
Phosphorsaure Kalkerde	17.56	21.02	18.83	19.14
Kohlensaure Kalkerde	3.04	3.27	3.83	4.08
Phosphorsaure Talkerde	0.23	0.44	0.54	0.60
Lösliche Salze .	0.37	0.63	0.43	0.41
Knorpel . .	48.83	50.48	41.54	42.43
Fett	29.18	23.13	34.15	32.65
Verlust . . .	0.59	1.03	0.68	0.69

Fettfrei berechnet:

	I.		II.	
Organische Substanz	68.96	65.67	63.08	63.00
Anorganische Substanz	31.04	34.33	36.92	37.00
	100.00	100.00	100.00	100.00

Wie oben bei Rhachitis, so sind jedenfalls hier bei Osteomalacie die verschiedenen Analysen der krankhaften Knochen mit solchen ausgeführt worden, bei denen die Krankheit schon mehr oder weniger vorwärts geschritten war.

Lehmann bemerkt, (a. a. O.) dass die Knochen überhaupt abnehmen, und dass ihr ganzes Gewebe vermindert wird, dass aber verhältnissmässig die anorganische Substanz mehr verschwindet, als die organische. Diess beweist sowohl die ausserordentliche Dünne mancher dieser Knochen, als auch andererseits die geringe Menge von Erdsalzen, die bei *Lehmann's* Analyse zum Beispiel quantitativ fast nicht mehr betragen, als bei gesunden Knochen die Knorpelsubstanz.

Indessen scheint die Resorbirung des Knochens sich bisweilen auch gleichzeitig über Knorpel und Knochenerde zu erstrecken, denn bei dem Femur der Frau von 75 Jahren, welches ich untersuchte, zeigte schon die ausserordentliche Dünne des Knochens, dass sich die Krankheit in einem hohen Stadium befand, aber dennoch ergiebt das Resultat der Analyse, wenn das Fett hinweggerechnet wird, das Verhältniss von Knorpel

und Knochenerde, 31.92 zu 68.08, nur wenig von dem unterschieden, was gesunde Knochen zeigen.

Ein vergrösserter Fettgehalt findet sich bei Osteomalacie stets, und bisweilen in ausserordentlichem Maasstabe.

Durch Kochen von osteomalacischen Knochen erhielt *Ragsky* eine trübe, schwach gelatinirende Flüssigkeit, welche Reaction auf Glutin, nicht aber auf Chondrin zeigte. Ich erhielt von allen solchen Knochen auch durch 56stündiges Kochen keine am Chondrin bezügliche Reaction, wohl aber ebenfalls schon in den ersten Stunden deutlich das Verhalten einer Glutinlösung.

Arthritis.

Ich habe keine Gelegenheit gehabt, arthritische Knochen zu untersuchen, aber ich will einige Analysen von andern Beobachtern anführen, und eben so einige Untersuchungen der Concretionen, welche sich bei dieser Krankheit an den Knochen, und besonders an den Gelenken absetzen.

*Marchand**) untersuchte ein Femur, welches im Kniegelenke starke Tophen zeigte, und die Vorderarmknochen desselben Individuums, welche anscheinend gesund waren und ferner die Tophen selbst. Er fand in den Knochen:

	Oberschenkelknochen.	Vorderarmknochen.
Phosphorsaure Kalkerde	42.12	43.18
Kohlensaure Kalkerde . .	8.24	8.50
Phosphorsaure Talkerde . .	1.01	0.99
Thierische Substanz . .	46.32	45.96
Fluorcalcium, Natron, Chlornatrium, Verlust . .	2.31	1.37
	100.00	100.00

In der Concretion fand *Marchand*

Harnsaures Natron . .	34.20
Harnsaure Kalkerde . .	2.12

*) Lehrbuch der phys. Chemie v. Marchand. B. I. p. 107.

Kohlensaures Ammoniak . .	7.86
Chlornatrium . . .	14.12
Wasser	6.80
Thierische Substanz . .	32.53
Verlust	2.37
	100.00

Lehmann)* hat Knochen von drei Individuen untersucht, die an chronischer Gicht litten und in der Folge zwischen 40 und 50 Jahren an allgemeiner Wassersucht starben. Er fand:

	I.	II.	III.
Fett . .	12.11	13.37	9.15
Knorpel . .	38.14	38.26	40.03
Phosphorsaurer Kalk	35.16	35.83	37.22
Kohlensaurer Kalk .	8.41	9.82	8.99
Phosphorsaure Talkerde	1.31	1.05	1.13
Lösliche Salze .	2.93	2.03	1.82
Verlust . .	1.84	0.64	0.66

Ferner untersuchte *Lehmann* (a. a. O.) eine Concretion, welche am Metacarpus bei einem 22jährigen jungen Manne, der an ausgebildeter Arthritis litt, herausgeschnitten wurde. Dieselbe war weich, zähe, klebrig, innen weiss, äusserlich blass ziegelroth, und trocknete an der Luft zu einer weissen kreideähnlichen, aber nicht zerreiblichen Masse ein. Sie zeigte unter dem Mikroskope Krystalldrusen von concentrisch gruppirten vierseitigen Prismen, welche harnsaures Natron waren. Wenn durch grosse Mengen kalten Wassers das harnsaure Natron ausgezogen wurde, blieb eine schmierige Masse zurück, die sich als Zellgewebe zu erkennen gab, und als dieselbe gekocht wurde, gab sie eine gelatinirende Flüssigkeit. Die lufttrockene Substanz enthielt:

Harnsaures Natron .	52.12
Harnsauren Kalk .	1.25

*) Jahrbücher für die gesammte Medicin von C. Ch. Schmidt. B. XXXVIII. p. 281. 1842.

Kochsalz . .	9.84
Phosphorsauren Kalk .	4.32
Zellgewebe . .	28.49
Verlust und Wasser .	3.88
	99.90

In einer gypsähnlichen Concretion eines Schenkelkopfes, der mit dem sogenannten *Malum coxae senile* befallen war, fand *Ragsky:*

Organische Bestandtheile . .	33.90
Phosphorsaure Kalk- und Talkerde .	59.10
Kohlensaurer Kalk . . .	6.57
In Wasser lösliche Salze . .	0.43
	100.00

Laugier fand in einer ähnlichen Concretion aus dem Kniegelenke:

Thierische Substanz . . .	16.7
Harnsäure	16.7
Natron	16.7
Kalkerde	8.4
Chlornatrium	16.7
Wasser	8.4
Verlust	16.4
	100.0

Forbes vermuthete zuerst 1793 die Harnsäure in diesen Concretionen, welches aber von *Fourcroy* und *Guyton de Morveau* geläugnet wurde. Später, 1797 zeigte *Wollaston*, dass die Ansicht von *Forbes* die richtige sey. *John* fand wieder keine Harnsäure in solchen Concretionen.

Nach der Ansicht *Lehmann's* sind Arthritis und Osteomalacie nahe verwandt. — In den Knochen selbst scheint nach den vorhandenen Analysen wenigstens keine Harnsäure vorhanden.

Ueber Knochenbrüchigkeit sind mir keine Analysen bekannt; das von mir erhaltene Resultat habe ich oben angeführt.

Caries.

Valentin hat cariöse Knochen untersucht, und eine osteophyt ähnliche Kruste, welche um die cariöse Tibia eines 38jährigen Mannes gelagert war. Er erhielt folgende Resultate:

	Tibia. Mann v. 38 Jahren.	Rückenwirbel. Mann v. 20 Jahren.
Phosphorsaure Kalkerde	34.383	33.914
Kohlensaure Kalkerde .	6.636	7.602
Phosphorsaure Talkerde .	1.182	0.389
Chlornatrium . }	1.919	3.157
Kohlensaures Natron }		0.118
Organische Bestandtheile	55.880	54.83
	100.000	100.000

	Aeusserer Gelenkkopf des Femur eines Mädchens.	Kopf der Tibia v. demselben Individuum.
Phosphorsaure Kalkerde .	39.393	45.451
Kohlensaure Kalkerde .	4.620	5.683
Phosphorsaure Talkerde .	0.520	1.180
Chlornatrium . .	0.424	1.620
Kohlensaures Natron .	0.647	0.446
Organische Bestandtheile .	54.396	45.620
	100.000	100.000

In der osteophyt ähnlichen Kruste wurde gefunden:

Organische Bestandtheile . .	59.370
Basisch phosphorsaurer Kalk . .	29.424
Kohlensaurer Kalk . . .	4.201
Phosphorsaure Talkerde . .	0.317
Chlornatrium	5.556
Kohlensaures Natron . . .	1.117

Diese Analysen, so wie die meinigen, zeigen, dass bei Caries eben so wohl, als bei den vorher erwähnten Knochenkrankheiten, bei einem allgemeinen Verschwinden der Knochenmasse so wohl, als auch bei der partiellen Zerstörung der Knochen, stets die anorganische Substanz derselben verhältnissmässig mehr entfernt wird, als die organische. Zugleich findet sich wieder eine grosse Menge Fett.

Die Ausfüllungsmasse der cariösen Höhle, welche ich untersucht habe, könnte als das vollendete Produkt dieses speciellen Falles von Caries betrachtet werden. Die »Eiweissartige Substanz» findet sich, wie *Berzelius* angibt, ohnediess im zelligen Theile der Wirbelknochen, eben so wie extractive Stoffe und milchsaure Salze. Die Knorpelsubstanz ist ohne Zweifel auf Rechnung des zerstörten Knochens zu setzen, und es zeigt sich auch hier, dass dieselbe am längsten der Zerstörung widerstanden hat. Als Hauptbestandtheil der Salze aber fand sich phosphorsaure Kalkerde, welche wohl von nichts anderem, als von zerstörten, aufgelösten Knochen herrührt.

Ein besonders »chemisches« Agens im engeren Sinne des Wortes, wie Milchsäure, Harnsäure, als Auflösungsmittel des Knochens, kann hier nicht angenommen werden. Es hat sich derselbe zersetzt. —

Bei der leider nicht sehr zahlreichen Literatur, die mir zu Gebot steht, habe ich nicht in Erfahrung bringen können, ob ähnliche Analysen bereits vorhanden sind, oder nicht. Wenn aber durch chemische Untersuchungen überhaupt ein Nutzen auch in soferne für die Medizin erworben werden kann, dass sie über den ganzen Verlauf einer Krankheit, vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet, Rechenschaft geben, sind solche Untersuchungen, wie ich glaube, eben so interessant, als die des kranken Knochens selbst.

Osteoporose.

*Ragsky**) hat die Osteoporose des Schädels eines alten Individuums untersucht. Er erhielt durch Kochen Leim. Die Analyse selbst ergab:

*) Diese Analyse von Ragsky, so wie die andern bereits von ihm angeführten, und einige noch folgende, habe ich aus „Simons Beiträgen“ etc. B. I. p. 217 entlehnt, woselbst Simon eine Zusammenstellung von Arbeiten über pathologische Knochen gegeben hat. Sie finden sich ursprünglich im „Handbuch der pathologischen Anatomie von Rokitansky“ B. II. Lief. 2.

Phosphorsaure Kalk- und Talkerde .	55.80
Kohlensauren Kalk und Salze . .	5.59
Knorpel, Gefässe, Fett . . .	38.61
	100.00

Exostose.

Lassaigne hat eine Exostose untersucht, und einen verdickten, hierher gehörigen Knochen, und eben so ein Stück desselben, noch gesunden Knochen. Er fand:

	Verdickter Knochen.	Gesunder Knochen.	Exostose.
Phosphorsaure Kalkerde	36.3	41.6	30.0
Kohlensaure Kalkerde .	6.5	8.2	14.0
Lösliche Salze . .	14.2	8.6	10.0
Organische Substanz .	43.0	41.6	46.0
	100.0	100.0	100.0

In verdickten Knochen sowohl, als in der Exostose, sind die Mengen organischer Substanz grösser, als in gesunden Knochen. Die kohlensaure Kalkerde aber ist in der Exostose, gegen die phosphorsaure, vermehrt. In der von mir ausgeführten Analyse der Exostose am Humerus eines jungen Huhnes, zeigen sich ähnliche Verhältnisse, zugleich mit einem vermehrten Fettgehalte, gegen den des gesunden Knochens desselben Flügels. Doch ist der Gehalt an kohlensaurem Salze hier überhaupt nicht so bedeutend, als dort.

Es ist vielleicht hier nicht am unrechten Orte eines Osteoid's zu erwähnen, welches *Simon* (a. a. O.) beschrieben und analysirt hat. Ich will solches mit den eigenen Worten *Simon's* thun.

„Bei einem 14jährigen, höchst leucophlegmatischen Knaben, welcher an Hydrops anasarca, Oedem der Füsse, des Scrotums litt, bildete sich um das Kniegelenk eine höckerige, mässig harte, auf der Oberfläche einen bläulichen, dichten Gefässkranz zeigende Geschwulst. Die nähere Untersuchung in der Klinik des Hrn. Geh. Rath *Jüngken* ergab die Tibia, Patella, so wie den ganzen Unterschenkel frei, und den Geschwulst nur auf

dem Os femoris aufsitzend, auf welchen sie sich von den Condylen bis nahe an den Gelenkkopf des Os femoris erstreckte. Beim Ausmessen ergab es sich, dass die Geschwulst 10 Zoll lang und 25 Zoll breit war; mit beiden ausgespannten Händen konnte man sie nur etwas über die Hälfte des ganzen Umfangs umfassen. Nach der vom Hrn. Geh. Rath *Jüngken* ausgeführten Amputation, wurde die Knochengeschwulst genau untersucht; bei Durchsägung derselben liessen sich zunächst zwei Schichten unterscheiden. Die erste, dem kranken Knochen unmittelbar aufsitzende, stellte eine nur an einzelnen Stellen von theilweise weicherer Masse durchsetzte, harte, der kompakten Knochensubstanz vollständig ähnliche Masse dar, welche unmittelbar unter dem Periosteum sich in Form senkrecht aufstehender Knochenfasern erhob und allmählig in die Knochenmasse überging; die zweite weichere Schicht, welche den äusseren Theil der Geschwulst bildete, war eine palpöse, dem Drucke jedoch Widerstand leistende Masse; sie schien ganz von derselben Struktur zu seyn, wie die untere feste Schicht, und sich nur durch eine geringere Menge abgelagerter Knochenerde von jener zu unterscheiden. Der Röhrenknochen selbst hatte seine Gestalt als solcher ganz eingebüsst, seine Markhöhle war mit Knochensubstanz gefüllt und das spongiöse Gewebe der Epiphyse zu einer elfenbeinartigen Masse umgewandelt. Das Stück dieser merkwürdigen Knochengeschwulst, welches ich zur Untersuchung erhielt, war nicht durchweg von gleicher Beschaffenheit; die Stellen, wo noch die Sägenschnitte zu sehen waren, und die also dem Knochen zunächst lagen, waren die härtesten und ganz knochenartig, aber grobkörnig und von so geringer Festigkeit, dass man sie mit nicht grosser Gewalt mit dem Messer zerschneiden konnte; nach der äusseren Hautbedeckung zu wurde die Substanz weicher, aber immer mit Knochenablagerungen durchsetzt, und zwar ungleich, so dass an einzelnen Stellen die Knochensubstanz sehr dicht gelagert war, und diese sich wie Knoten anfühlten, an andern wieder die ganze Masse sehr weich erschien. Von den härteren Stellen machte ich feine Durchschnitte und liess diese schleifen. Unter dem Mikroskope zeigten diese sehr zahlreiche, aber ganz unregel-

mässig gelagerte Knochenkörperchen, welche rundlich, ziemlich gross, und zwar grösser, als in den normalen Knochen, theils sehr dicht, theils weniger dicht gelagert, und mit nur undeutlich zu erkennenden feinen Strahlen versehen waren; zwischen den Knochenkörperchen zeigte die strukturlose Masse eine gewisse durch runde und wellenförmig verlaufende Streifen bezeichnete Lagerung. Eine gewisse Menge, theils härterer, theils weicherer Substanz, wurde fein geschnitten und in einem Kolben 10 Stunden hindurch mit Wasser gekocht; ich erhielt einen ziemlich konsistenten Leim, der sich beim Erwärmen leicht verflüssigte und mit wasserfreiem Alkohol versetzt wurde, wodurch eine ansehnliche Menge zäher weisser Flocken sich niederschlugen. Diese wurden mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst. In der Lösung brachte weder Essigsäure noch Alaunauflösung einen Niederschlag hervor, dagegen wurde die essigsaure Lösung durch Kaliumeisencyanür stark getrübt und die reine Lösung von Gerbsäure, Platinchlorid und Jodtinktur stark gefällt, von essigsauren Bleioxyd und essigsauren Kupferoxyd getrübt. Der Knorpel dieses pathologischen Produktes gab also Glutin und kein Chondrin, zugleich hatte sich eine Proteinverbindung aufgelöst.«

Zur Untersuchung nahm *Simon* drei Stücke von verschiedener Consistenz. I. ein ganz hartes knochenartiges, II. ein weicheres und III. ein ganz weiches. Es wurde im Oelbade getrocknet, wobei I. erdig und weiss wurde, die andern aber ein hornartiges Ansehen erhielten. Aether zog ein schmieriges, gelbes, nicht phosphorhaltiges Fett aus.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
Fett . . .	1.16	3.61	3.21
Fett, Knorpel und Gewebe	58.91	87.04	86.20
Feuerbeständige Salze	39.93	9.35	10.59
Basisch phosphorsaurer Kalk	35.85	8.00	9.20
Kohlensaurer Kalk .	2.70	0.62	0.64
Phosphorsaure Talkerde	0.58	0.21	— —
Lösliche Salze .	0.52	0.39	0.72
Chlornatrium . .	0.26		

Die feuerbeständigen Salze, auf 100 Theile berechnet und gegen die gesunden gehalten, ergaben:

	I.	II.	III.	Normaler Knochen.
Phosphorsauren Kalk	89.7	86.5	86.9	79.4
Phosphorsaure Talkerde	1.5	1.9	— —	1.7
Kohlensaure Kalkerde	6.8	6.6	6.0	16.9
Lösliche Salze . .	0.7	4.1	6.8	1.4
Kochsalz	1.3			0.4

Kohlensaure Kalkerde findet sich mithin weniger in der untersuchten Substanz, als in gesunden Knochen. In Wasser lösliche Salze sind aber mehr in derselben als dort, und das zwar im zunehmenden Verhältnisse mit der organischen Substanz. Dass eine Proteinverbindung anwesend war, zeigte die Reaction mit Kaliumeisencyanür.

In der Lunge desselben Individuums wurde neben zahlreichen Tuberkeln und Eiterhöhlen eine haselnussgrosse, ovale und fest steckende Concretion gefunden, welche *Simon* ebenfalls untersuchte, um zu sehen, ob ihre Zusammensetzung dem Osteoid ähnlich.

Sie war grobkörnig und besonders an einer Stelle hart und dicht, und liess sich zu feinen Durchschnitten für die mikroskopische Beobachtung schleifen. Man konnte so dunkle und netzartig zusammenhängende Körper *) beobachten, welche wenig, an andern Stellen jedoch wieder solche, welche allerdings einige Aehnlichkeit mit Knochenkörperchen hatten.

Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche ganz die Eigenschaften jener zeigte, die von Osteoid erhalten wurde. Sie hatte Reaction auf Glutin und eine Proteinverbindung.

Die Concretion ergab bei der Analyse:

Organische Substanz .	38.99
Feuerbeständige Salze .	61.11

*) Dieser Beschreibung nach fast wie jene der Rindensubstanz mancher Zähne. B.

Erdphosphate . .	53.33
Kohlensaurer Kalk .	7.04
Lösliche Salze . .	0.37

Die Menge der phosphorsauren Verbindungen dieser Concretion ergaben eine Aehnlichkeit derselben mit dem Osteoid, welche besonders noch, wie *Simon* bemerkt, durch den Glutingehalt bedingt wird.

Sclerose.

Ueber Sclerose hat *Ragsky* ebenfalls eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Seine Arbeit ergibt Folgendes:

Einfache gutartige Sclerose.

Schädelknochen eines Irren.

Die Knochen, mit Wasser gekocht, gaben Glutin. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	54.10
Kohlensaure Kalkerde . .	10.45
Phosphorsaure Talkerde . .	1.00
In Wasser lösliche Salze . .	1.04
Knorpel und Gefässe . .	33.41
	100.00

Consecutive Sclerose in Folge von Osteoporose.

Es enthielt der Knochen viel Fett und gab beim Kochen Glutin. Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde	48.20
Kohlensaure Kalkerde . .	7.45
In Wasser lösliche Salze . .	0.25
Knorpel, Fett, Gefässe . .	44.10
	100.00

Dieselbe Sclerose in einem höheren Grade.

Ebenfalls stark fetthaltig und beim Kochen Glutin gebend. Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde u. phosphorsaure Talkerde	50.29
Kohlensaure Kalkerde, Salze . . .	7.20
Knorpel und Gefässe	42.51
	100.00

elbe Sclerose im höchsten Grade.

durch Kochen eine Lösung erhalten, welche nur übrigens aber Glutinreaction zeigte. Die

phosphorsaure Talkerde	55.52
. . .	5.95
. . .	0.26
. . .	38.27
	100.00

Sclerose am Femur.

kochen eine schwach gelatinirende Lösung gebend, sich wie Glutin verhielt. Die Bestandtheile waren:

phorsaure Kalkerde u. phosphorsaure Talkerde	53.21
kohlensaure Kalkerde	8.30
Knorpel und Gefässe	38.49
	100.00

Syphilitische Sclerose im hohen Grade.

Schädelknochen.

Durch Kochen mit Wasser wurde eine Lösung erhalten, welche gelatinirte. Sie gab mit Alkohol und Platinchlorid einen schwachen Niederschlag. Einen stärkeren durch Galläpfeltinktur und Quecksilberchlorid, also Reaction auf Glutin. Aber es wurde auch durch essigsaures Blei ein Niederschlag erhalten. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde . .	57.20
Kohlensaure Kalkerde	6.50
Knorpel und Gefässe	36.30
	100.00

Analyse von Callus sind mir keine bekannt, eine Untersuchung von *Lassaigne* ausgenommen, welcher den äusseren und inneren Theil einer Callusmasse analysirt hat. Er fand:

	Aeusserer Theil.	Innerer Theil.
Phosphorsaure Kalkerde .	33.0	32.5
Kohlensaure Kalkerde .	5.7	6.2

	Aeusserer Theil.	Innerer Theil.
Lösliche Salze . . .	11.3	12.8
Thierische Materie . . .	50.0	48.5
	100.0	100.0

Diese Analyse zeigt, so wie die meinigen beweisen, dass im Verhältniss gegen den Knochen selbst, der Callus nicht so viel Erdsalze hat, als der eigentliche Knochen. Dass sich mit der Zeit diese vermehren, ist wohl klar, ob aber ganz alte Callusmassen nicht endlich eine Zusammensetzung erhalten, die jener der Knochen analog ist, ist durch diese Untersuchungen nicht ausgesprochen, da das Alter der meisten derselben unbekannt war.

Ich bemerke schlüsslich, dass es mir nicht gelungen ist, bei Amphibien Callus zu erhalten, wenigstens war diess bei *Rana esculenta* der Fall. Es wurden einer grossen Anzahl dieser Thiere verschiedene Knochen der Extremitäten gebrochen, und die beschädigten Gliedmassen theils so gut wie möglich geschindelt, theils nicht. Sie wurde hierauf in ein grosses Weidengeflechte, und dieses in dasselbe Wasser gesetzt, in welchem die Frösche gefangen worden waren; durch Steine und Rasenstücke war Sorge getragen, dass sie nach Belieben das Wasser verlassen konnten, und eben so wurde für reichliche Fütterung mit verschiedenen Insekten gesorgt. Es starb nicht ein einziges dieser Thiere, aber bei keinem erzeugte sich Callus. Die Bruchenden wurden necrotisch, rundeten sich ab, wo sie durch die Bewegung mit den Weichtheilen in häufige Berührung kamen, und meist waren letztere an solchen Stellen mit einer neugebildeten harten Membran überzogen. Sichtlich hatte an den beschädigten Extremitäten die Muskulatur an Stärke zugenommen, und die Thiere waren im Gebrauche derselben, wenn gleich nicht so vollkommen wie vorher.

Ich glaube indessen keineswegs, dass sich bei Amphibien nie Callus erzeugt, wogegen schon die grosse Reproduktionsfähigkeit dieser Thierklasse überhaupt spricht. Im vorliegenden Falle trug jedenfalls wohl allein die fortwährende Unruhe und Beweglichkeit der zum Versuche bestimmten Thiere die Schuld.

Fossile Knochen.

Fossile Knochen.

Es folgen hier sogleich die Ergebnisse der Analysen der von mir untersuchten fossilen Knochen, wobei ich bloss auf deren Fundorte, so viel mir von denselben bekannt, und auf deren äusseres Ansehen Rücksicht nehmen werde.

Nach Angabe der in denselben aufgefundenen Substanzen werde ich, wie es oben bei den Knochen noch lebender Individuen geschehen ist, einige Bemerkungen über dieselben und einige Untersuchungen anderer Beobachter hinzufügen.

Cervus megaceros. Röhrenknochen.

(Cervus alces giganteus. Cervus euryceros, Cervus giganteus etc.)

(Aus einem Knochenlager in einer Thongrube bei Friedelshausen im Herzogl. Sächsischen Verwaltungsamte Sand.)

Ich habe blos das Bruchstück eines Röhrenknochen erhalten (Femur vielleicht). Es scheint, als sey ein grosser Theil der Röhre mit spongiöser Substanz erfüllt gewesen. Der Knochen hatte ein ziemlich bedeutendes specifisches Gewicht, war fest, jedoch leicht zu Pulver zu reiben und von gelbröthlicher Farbe.

Es wurde zur Analyse der compacte Theil des Knochenbruchstückes verwendet. Es ergab sich:

Phosphorsaure Kalkerde	75.11
Fluorcalcium . .	2.00
Kohlensaure Kalkerde .	8.44

Schwefelsaure Kalkerde	2.20
Phosphorsaure Talkerde	0.76
Eisenoxyd . .	1.81
Thonerde . .	2.11
Kieselerde . .	0.93
Organische Substanz .	6.64
	100.00
Organische Substanz .	6.64
Anorganische Substanz	93.36
	100.00

Cervus megaceros. Geweihschaufel.

(Ohnweit des Dorfes Grafenrheinfeld in Unterfranken, bei Gelegenheit eines Durchstiches zur Herstellung des neuen Mainbeetes, im Lehmland gefunden.

Von bräunlicher Farbe an der Oberfläche, im Bruche gelblichgrau - mit deutlich wahrnehmbarer Knochenstruktur. Nicht eben leicht zu zerbröckeln, doch im Mörser leicht zu pulvern.

Ich habe nicht mit Sicherheit erfahren können, ob allein diese Bruchstücke des Geweihes, oder ob auch noch andere Reste des Thieres aufgefunden worden sind.

Phosphorsaure Kalkerde	67.91
Fluorcalcium .	2.10
Kohlensaure Kalkerde .	16.62
Phosphorsaure Talkerde	1.12
Kieselerde . .	0.53
Thonerde u. Eisenoxyd	0.49
Salze . .	0.44
Organische Substanz .	10.79
	100.00
Organische Substanz .	10.79
Anorganische Substanz	89.21
	100.00

Ich habe, eben so wie bei den Knochen noch lebender Thiere, die geglühte Substanz mit Wasser behandelt und den

wieder zur Trockene gebrachten und gewogenen Auszug, der mit »Salze» bezeichnet wurde, weiter untersucht. Er bestand aus Chlornatrium und, neben Spuren von kohlensaurem Natron, aus kohlensaurem Kalke.

Rhinoceros. Humerus.
(Aus der Molasse der Schweiz.)

Diese, so wie einige andere weiter unten angeführte Knochenfragmente verdanke ich der freundschaftlichen Güte des Hrn. *Herrmann v. Meyer*. Es konnten nur kleine Mengen der Substanz übersendet werden, welche bei der Analyse verbraucht wurden. Da ich aber jenesmal versäumte, die physicalischen Eigenschaften derselben zu notiren, bleibt mir jetzt nichts übrig, als die Ergebnisse der Untersuchung allein anzuführen.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium .	66.31
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.31
Schwefelsaure und kohlensaure Kalkerde .	15.80
Eisenoxyd	6.66
Kohle	2.80
Wasser	5.87
Spur von Ammoniak und Verlust . .	1.33
	100.00

Es war nicht genug Material vorhanden, um die Trennung des kohlensauren und schwefelsauren Kalkes mit Sicherheit vornehmen zu können, doch schien die Menge des letzteren zu überwiegen.

In Bezug des in dieser, so wie in einigen der folgenden Analysen angegebenen Wassers, so wie der bei den andern Analysen angeführten organischen Substanz, bemerke ich vorläufig, dass bei den Knochen, welche beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure noch organische Substanz zeigten, bei + 120° R. getrocknet und sodann der Glühverlust als organische Substanz berechnet wurde.

Konnte aber keine organische Substanz gefunden werden, so wurde das zur Analyse bestimmte Material, welches längere Zeit in einem erwärmten trockenen Raume gelegen hatte, gewogen, ebenfalls bei + 120° R. getrocknet, bis solches nichts

mehr an Gewicht verlor, und der Gewichtsverlust als Wasser angegeben.

Im vorliegenden Falle scheint die organische Substanz in eine etwas ammoniakhaltige Kohle umgewandelt worden zu seyn.

Rhinoceros tichorhinus. Tibia.

(Bei Klingenberg, ohnweit Aschaffenburg, zugleich mit verschiedenen andern fossilen Knochen im Lehmland aufgefunden.)

Von weisser Farbe, leicht zu zerbröckeln, mit deutlich zu erkennender Knochenstruktur. Die Knochenröhre fast gänzlich mit spongiöser Substanz erfüllt.

Es wurde zur Analyse der compacte Theil des Knochens genommen.

Phosphorsaure Kalkerde . .	65.32
Fluorcalcium	3.03
Kohlensaure Kalkerde . . .	19.41
Phosphorsaure Talkerde . .	0.60
Kieselerde	0.21
Eisenoxydul	Spur
Organische Substanz . . .	11.43
	100.00

Organische Substanz . . .	11.43
Anorganische Substanz . . .	88.57
	100.00

Oberkiefer eines zum Schweingeschlecht (?) gehörigen Thieres.

(Aus einer der Höhlen in der Umgegend von Muggendorf und Streitberg.)

Dieses Schädelfragment wurde auf einer Excursion in die dortige Gegend käuflich erstanden, ohne Näheres vom Verkäufer erfahren zu können. Ich glaube indess, und das zwar vorzüglich eines noch in demselben befindlichen Zahnes halber, selbes mit Wahrscheinlichkeit als einem Thiere angehörig betrachten zu dürfen, welches zum Schweingeschlechte gehört.

Es scheint selbes nicht viel grösser als ein starkes Hausschwein gewesen zu seyn, war indessen keinenfalls unser noch jetzt lebendes Wildschwein.

Es erschien der Knochen durch die ganze Masse bräunlich gefärbt und noch vollkommen wohl erhalten, so dass die organische Struktur noch deutlich, selbst unter dem Mikroskope wahrgenommen werden konnte, indem dieselbe sich sägen und zu feinen Plättchen schleifen liess.

Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde . .	63.11
Fluorcalcium	1.23
Kohlensaure Kalkerde . .	12.86
Phosphorsaure Talkerde . .	1.04
Salze	0.69
Braune, durch Kali ausziehbare u. durch Säure wieder fällbare Substanz .	Spur
Eisenoxyd und Thonerde . .	0.11
Kalkseife	0.25
Organische Substanz . . .	20.71
	100.00
Organische Substanz . .	20.71
Anorganische Substanz . .	79.29
	100.00

Die durch Wasser ausziehbaren Salze des Glührückstandes bestanden aus Chlornatrium, kohlensaurem Kalk und Spur von kohlensaurem Natron.

In Bezug auf die »Kalkseife« muss ich auf die weiter unten angeführte Analyse der Knochen einer in Fett umgewandelten menschlichen Leiche verweisen.

Was die humusartige Substanz betrifft, so habe ich solche nicht näher untersucht, indessen war die bräunliche Farbe des Knochens offenbar durch selbe bedingt.

Elephas primigenius. Tibia.

Zugleich mit den oben erwähnten Resten von *Rhinoceros tich.* bei Klingenberg aufgefunden, und dem äusserlichen Ver-

halten nach jenen vollkommen ähnlich, mit der Ausnahme, dass ihre Farbe etwas in's Bläuliche spielte.

Die Länge der Tibia, von der ein Stückchen der compacten Substanz in Untersuchung genommen wurde, betrug 2' 11". Es fehlte indess der untere Gelenkkopf.

Phosphorsaure Kalkerde	68.15
Fluorcalcium	3.08
Kohlensaure Kalkerde	19.56
Phosphorsaure Talkerde	0.68
Kieselerde	0.30
Chlornatrium, Eisenoxydul	Spuren
Organische Substanz	8.23
	100.00

Organische Substanz	8.23
Anorganische Substanz	91.77
	100.00

Elephas primigenius. Scapula.

Von demselben Fundorte wie die Tibia, und eben so wie jene in Bezug auf äusserliche Beschaffenheit ziemlich wohl erhalten.

Phosphorsaure Kalkerde	48.04
Fluorcalcium	4.02
Kohlensaure Kalkerde	38.00
Phosphorsaure Talkerde	1.23
Kieselerde	0.21
Thonerde, Eisenoxyd	0.57
Chlornatrium	Spur
Organische Substanz	7.93
	100.00

Organische Substanz	7.93
Anorganische Substanz	92.07
	100.00

Knochen
aus der Hermenetzer Knochenhöhle bei Neusohl.

Diese und einige der folgenden Knochen habe ich durch die Güte des Herrn Bergraths Dr. *Zipser* in Neusohl erhalten, und füge hier einige Andeutungen bei, welche *Zipser* an verschiedenen Stellen in *Leonhard's* Jahrbuch für Mineralogie etc. theils in einzelnen Notizen, theils in Abhandlungen gegeben hat.

Es geschieht diess vorzugsweise aus dem Grunde, weil eine möglichst genaue Kenntniss der Lagerstätte fossiler Knochen wohl den meisten Aufschluss über die Veränderungen zu geben vermag, welche die Knochen erlitten haben. *Zipser* bemerkt über die erwähnte Höhle Folgendes:*)

»Ich säume nicht, *Sie* von der Auffindung einer merkwürdigen Höhle in unserer Gegend zu benachrichtigen, welche von Knochen vorweltlicher Thiere wimmelt. Am 1. November 1838 war ich zum ersten Male in derselben und sammelte 270 Stück meist ganze Knochen, die nach dem Urtheil *Otto's* in Breslau dem *Ursus spelaeus* angehören, obschon er auch Knochen von jungen Pferden und einem unbekannten Fleischfresser bemerkt zu haben vorgibt. Ich werde darüber einen umständlichen Bericht für *Ihr* Jahrbuch ausarbeiten, nur muss ich die Fundstätte noch einige Male besuchen. Diess kann aber jetzt nicht geschehen, denn in der Thalschlucht, wo die Knochenhöhle ist, liegt noch viel Schnee. Sobald dieser schmilzt, will ich eilen, mich mit einem tüchtigen Vorrath zu versehen. Die Menge der Knochen erlaubt wagenweise Ladungen. Die Höhle liegt sehr hoch in einem Kalke, den wir bis jetzt für Uebergangskalk hielten, *Zeuschner* aber für Liaskalk ausgibt, indem er unsere Grauwacke und Grauwackeschiefer verwirft, letztere für Talkschiefer und jene für Mergel erklärt. *Zeuschner* hat in meiner Gesellschaft einige Ammoniten-Species, ausserdem Belemniten und Pectiniten in einem Seitenthale des Hermenetzer Hauptthales

*) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie u. Petrefactenkunde von Dr. K. C. v. Leonhard und Dr. H. G. Bronn. — Jahrg. 1839. pag. 686.

gesammelt, und diess führt ihn auf die Vermuthung, dass die ganze Kalkniederlage des Gren-Thales Liaskalk seyn müsse.«

Dieser Ansicht *Zeuschner's* stimmt *Zipser* nicht bei und führt an, dass *Beudant* und *Russegger* ihr ebenfalls nicht beipflichten. Ueber die Höhle selbst aber gibt *Zipser* folgendergestalt weitere Nachricht *):

»Ich beeile mich, *Ihnen* über meinen vierten Besuch in der Hermenetzer Knochenhöhle Nachricht zu geben. Das frühere Veröffentlichen in den Zeitungen des Inlands hatte zur Folge, dass die Höhle während meiner siebenwöchentlichen Abwesenheit von Neusohl auch von solchen Leuten besucht wurde, die für ähnliche Schätze rein keinen Sinn haben. Daher fand ich bei meiner Rückkehr aus dem nordöstlichen Ungarn die Fundstätte so zerstört, dass ich mich kaum zu orientiren vermochte. Die nordöstliche Niederlage der Knochen, welche in weisser aufgelöster Kalkerde vorkommen, fand ich mit grossen Steinen überworfen; ich sah mich daher veranlasst, meine 8 Arbeiter mehr gegen N. O. O. anzustellen, und zu meiner Freude und nicht ohne glänzenden Erfolg; denn kaum war das Geröll 3 Fuss tief weggeschafft, so liessen sich schon Kinnladen, lose Eckzähne, zarte Gelenke der Vordertatze, wohlerhaltene Rippen, Wirbelknochen, Schulterblätter, Hüftpfannen und ungeheure Knochenröhren blicken, die alle in schmieriger Erde lagen und braun überzogen waren. Leider kamen die dazu gehörigen Schädel grösstentheils zertrümmert zum Vorschein, und es gelang mir, ausser einem wohlerhaltenen Exemplar nur noch einige Bruchstücke aufzufinden, die der Hyäne angehören dürften. Ein dritter Schädel, ganz verschieden von den beiden, nämlich des *Ursus spelaeus* und der vermeintlichen Hyäne, dürfte einem mir unbekannten, nicht gar grossen Thiere angehören. Ich sammelte unter andern auch eine blauweisse, gallertartige Substanz, welche einen unangenehmen Zwiebel-Geruch verbreitete und einem meiner Leute heftige Kopfschmerzen zuzog, und verwahrte sie hermetisch, so dass ich sie an Liebhaber zur nähern Untersuchung vertheilen kann. Bis jetzt wäre ich im

*) Neues Jahrbuch etc. Jahrg. 1840. pag. 88.

Besitz von beinahe 1000 Knochenstücken, worunter sich 38 Schädel befinden, unberechnet jene, welche *H. v. Conta*, grossherzogl. sächs. Landesdirections-Präsident aus Weimar, selbst holte.« —

In einer spätern Abhandlung*) bemerkt *Zipser* in Bezug auf die eben erwähnte Substanz, die er aus der Höhle genommen und hermetisch verschloss, noch Folgendes:

»Ich verdanke der gütigen Mittheilung des Herrn Präsidenten *v. Conta* aus Weimar, welcher im Jahre 1834 auf einem Ausfluge durch Ungarn auch die Knochenhöhle im Thale Hermenetz bei Neusohl besuchte, und die in ihr vorkommende Fett-ähnliche Substanz mitnahm und Hrn. Geh. Hofrath *F. W. Döbereiner* nach Jena übersandte, folgendes Resultat einer damit vorgenommenen Analyse:

»»Die in der Tufna-Höhle mit Bärenschädeln vorkommende Fett-artige Masse sieht allerdings aus wie Adipocire, enthält aber keine Spur einer Fettsäure, sondern besteht aus aufgeweichtem, amorphem Kalkstein, durchdrungen von Wasser und einer Spur einer animalischen Substanz, die Hr. Dr. *Schleiden* unter seinem Mikroskope als eine gallertartige Materie erkannt hat, und welche sich chemisch offenbart, wenn die weiche Masse entwässert und hierauf geglüht wird, wo dann Ammoniak haltiges Wasser auftritt, während gleichzeitig Stickstoffkohle gebildet wird, welche die rückständige Erde aschgrau färbt. Die Masse bestand demnach aus kohlensaurem Kalke, eisenhaltigem Thon und Eisenoxyd. Uebrigens konnte Hr. Dr. *Schleiden* nichts Organisirtes, wie z. B. Panzer-Thiere und dergleichen, in der rohen Masse auffinden.««

»Ich erlaube mir, (so fährt *Zipser* fort), hierbei die Bemerkung, dass in der Hermenetzer oder Tufnaer Knochenhöhle zweierlei Arten von fettartiger Substanz vorkommen, die eine schneeweiss, einem frisch gelöschten Kalke gleichend, die andere bläulich weiss, scheinbar mehr fette Bestandtheile enthaltend, denn zwischen den Fingern gerieben, verschwindet sie wie Opodeldok. Letztere hüllt nur stellenweise die Kno-

*) Neues Jahrbuch etc. Jahrg. 1840. pag. 458.

chenröhren und einzelne Theile ein, und kommt seltener vor, während die schneeweise mehr verbreitet, Lagern gleicht, in welchen die Knochenüberreste, namentlich die Schädel ruhen. Es fragt sich nun, von welcher Art fettartiger Masse Hr. Präsident *v. Cotta* genommen? denn nach der Analyse zu schliessen, konnte es nur die rein weisse Art gewesen seyn, die, wie ich schon früher vermuthete, nur aus weicher kohlensauerer Kalkerde besteht. Es ist übrigens merkwürdig, dass sich die im Sommer gesammelten Substanzarten, in der Höhle hermetisch verwahrt, bis nun nicht verändert haben.«

So weit *Zipser*. Die Analyse der Knochen ergab folgendes:

Ursus spelaeus. Bruchstück eines Rückwirbels.

Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	32.76
Kohlensaure Kalkerde . . .	41.86
Phosphorsaure Talkerde . .	1.20
Kieselerde	0.62
Organische Substanz m. Spur v. Kalkseife	23.56
	100.00
Organische Substanz . . .	23.56
Anorganische Substanz . . .	86.44
	100.00

Im Wasserauszuge der geglühten Substanz konnten, jedoch höchst geringe Spuren von Chlornatrium, aufgefunden werden. Das Fluorcalcium wurde nicht quantitativ bestimmt.

Ursus spelaeus.

	Tibia.	Ulna.
Phosphorsaure Kalkerde .	58.07	63.65
Fluorcalcium . .	1.70	1.35
Kohlensaure Kalkerde .	13.81	10.82
Phosphorsaure Talkerde .	0.73	1.57
Chlornatrium . .	0.46	1.02
Kalkseife . . .	0.23	Spur
Organische Substanz .	25.00	21.59
	100.00	100.00

Organische Substanz .	25.00	21.59
Anorganische Substanz .	75.00	78.41
	100.00	100.00

Ursus spelaeus. Oberkiefer.

Phosphorsaure Kalkerde . .	67.12
Fluorcalcium . . .	1.91
Kohlensaure Kalkerde . .	8.12
Phosphorsaure Talkerde . .	1.54
Chlornatrium . . .	0.60
Kalkseife	0.40
Organische Substanz . .	20.31
	100,00
Organische Substanz . .	20,31
Anorganische Substanz . .	79.69
	100,00

Sowohl diese Knochen, deren Analysen hier angeführt sind, als auch mehrere andere aus demselben Lager, welche ich ebenfalls der Güte des Hrn. Bergrathes *Zipser* verdanke, waren fast alle wohl erhalten. Sie hatten eine gelblich weisse Farbe, klangen beim Anschlagen und schienen überhaupt wenig verändert.

Es konnten von demselben Durchschnitte für die mikroskopische Beobachtung geschliffen werden, und es zeigte sich, dass sich ihre Struktur fast vollkommen unverändert erhalten hat.

Die Markkanälchen sind, eben so wie bei frischen Knochen, zum grössten Theile mit einer amorphen Substanz ausgefüllt, welche, wie es scheint, meist aus kohlensaurem Kalke besteht. Wenigstens schien, wenn bei mikrochemischen Versuchen, unter dem Mikroskope die Durchschnitte mit verdünnter Säure behandelt wurden, die Entwicklung der Kohlensäure hauptsächlich von den Markkanälchen auszugehen. Es ist diess indess auch bei frischen Knochendurchschnitten der Fall.

Die Knochenkörperchen sind in diesen fossilen Knochen deutlich zu beobachten. Die meisten derselben sind länglich-rund an beiden Enden zugespitzt, und erscheinen bei durch-

fallendem Lichte theils dunkel, theils helle, je nachdem sie mit amorpher Substanz gefüllt sind oder nicht.

Auch die radienartigen Verzweigungen oder Fasern der Knochenkörperchen frischer Knochen, sind an vielen dieser fossilen zu bemerken, und das zwar ebenfalls wie bei den frischen Knochen, besonders bei den dunkelsten derselben und solchen, die am meisten mit amorpher Masse erfüllt sind. Man kann ferner bei den meisten Durchschnitten, die ich mir von diesen Knochen geschliffen habe, die concentrische Lagerung der Knochenkörperchen um die Markkanälchen wahrnehmen, und es erscheinen mithin diese Knochen, in Bezug auf ihre mikroskopische Beschaffenheit, den frischen Knochen noch lebender Thiere, wenn nicht vollkommen gleich, doch wenigstens höchst ähnlich. Auf Tab. II Fig. 14 ist ein Querschnitt der Tibia, Fig. 15 der einer Phalanx bei 180facher Vergrösserung gezeichnet.

Ursus spelaeus. Unterkiefer.

(Fundort: unbekannt.)

Der Knochen, den ich durch die Güte des Hrn. Hofrath *Bechstein* in Meiningen erhielt, hatte eine graue Farbe. Er war ziemlich fest, liess sich jedoch leicht zu Pulver reiben. Durchschnitte zu mikroskopischen Untersuchungen waren nicht vollkommen herzustellen, doch erschien die Knochenstruktur unter einer guten Luppe von *Blössel* bei auffallendem Lichte betrachtet, der im Vorhergehenden beschriebenen ziemlich ähnlich.

Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde . .	78.35
Fluorcalcium	3.24
Kohlensaure Kalkerde . .	10.82
Phosphorsaure Talkerde . .	1.21
Kieselerde	0.23
Eisenoxydul	Spur
Organische Substanz . . .	6.15
	100.00
Organische Substanz . . .	6.15
Anorganische Substanz . .	93.85
	100.00

Rippe eines zum Hundegeschlecht gehörigen Thieres.

Ich habe diesen Knochen, nebst noch einigen andern schwer zu bestimmenden Knochenresten, aus einer mit Lehm erfüllten Spalte der Juradolomitfelsen bei Streitberg gegraben.

Es erschien derselbe gut erhalten und von frischen Knochen nur wenig unterschieden.

Ich glaube mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass selber einer Species des Geschlechtes *Canis* angehört hat.

Die Analyse ergab nur wenig Unterschied zwischen den Knochen noch jetzt lebender Thiere, nur wurde durch Alkohol kein Fett, sondern nur geringe Spur von Kalkseife ausgezogen, Fluor war nur wenig anwesend. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	50.63
Kohlensaure Kalkerde . . .	15.26
Phosphorsaure Talkerde . . .	2.77
Kieselerde	0.20
Thonerde, Eisenoxyd . . .	0.41
Chlornatrium	0.14
Kalkseife	Spur
Organische Substanz . . .	30.59
	100.00
Organische Substanz . . .	30.59
Anorganische Substanz . . .	69.41
	100.00

Fossiler Röhrenknochen aus der Höhle bei Rabenstein.

Diese Knochenhöhle wurde vor einigen Jahren, nicht lange nach ihrer Entdeckung, bekanntlich einmal theilweise ausgeräumt, und es mochten bei dieser Gelegenheit manche fossilen Reste zerstört worden seyn.

Ich habe das in Rede stehende Fragment des Röhrenknochen eines ziemlich grossen Thieres, ausserhalb der Höhle, in bei Seite geschafftem Schutte gefunden, und dasselbe, obgleich es wenig bezeichnend ist, zur Analyse bestimmt, da, so viel ich

weiss, noch keine Knochen dieser Lagerstätte untersucht worden sind, und bezeichnendere Exemplare wohl schwer zu erhalten seyn mögen. Das Knochenbruchstück war äusserlich uneben und zerfressen, aber im Bruche und auf der Schnittfläche weiss und von ziemlicher Festigkeit. Mikroskopische Durchschnitte verhielten sich den oben bezeichneten von *Ursus spelaeus* vollkommen ähnlich. Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde . .	18.00
Fluorcalcium . . .	1.40
Kohlensaure Kalkerde . .	51.84
Phosphorsaure Talkerde . .	2.07
Chlornatrium, kohlensaures Natron .	0.91
Thonerde	Spur
Kalkseife	Spur
Organische Substanz . .	25.78
	100.00
Organische Substanz . .	25.78
Anorganische Substanz . .	74.22
	100.00

Schildkröte. Femur.

(Aus dem lithographischen Schiefer von Solenhofen.)

Durch Hrn. *Herrmann v. Meyer* erhalten.

Phosphorsaure Kalkerde . .	27.01
Kohlensaure Kalkerde . .	71.73
Wasser, Verlust . . .	1.26
	100.00

Nothosaurus.

(Aus dem bunten Sandsteine bei Salzhad.)

Ebenfalls durch die Güte des Hrn. *Herrmann v. Meyer* erhalten.

Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	62.13
Phosphorsaure Talkerde . .	2.72
Thonerde und Eisenoxyd . .	1.81
Schwefelsaure Kalkerde . . .	16.01

Kieselerde	8.00
Wasser	6.60
Verlust	0.73
	100.00

Saurier. Rückwirbel.
(Aus dem Lias bei Bamberg.)

Einem *Saurier* von ziemlicher Grösse angehörig. Breite 2‴, Höhe 9‴, von brauner Farbe. Angeschliffen so viel als thunlich, war die spongiöse Substanz des Innern noch wohl zu erkennen, und zeigte sich mit Kalkspath ausgefüllt. Ich habe mehrere dieser Wirbel durch die freundschaftliche Gefälligkeit des Hrn. Dr. *Kirchner* in Bamberg erhalten.

Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde . .	23.07
Fluorcalcium . . .	5.33
Kohlensaure Kalkerde . .	49.10
Phosphorsaure Talkerde . .	1.58
Schwefelsaure Kalkerde . .	5.76
Thonerde, Eisenoxyd . .	8.34
Kieselerde	1.25
Wasser	5.03
Verlust	0.54
	100.09

Saurier. Rückwirbel.
(Aus dem Lias bei Banz.)

Ich habe diesen fossilen Knochen im oberen Liaskalke, ohnweit Kloster Banz bei Bamberg aufgefunden, und das zwar in jener Schicht, die *C. Theodori* »Beinbreccie« nennt. Das Hangende dieser Schicht bildet die sogenannte »Saurier-Schicht«, so benannt, weil in ihr die ergiebigste Fundgrube der ganzen Formation an Saurierresten ist, das Liegende derselben ist die »siebente Brandschieferschicht«. Die Beinbreccie selbst besteht aus schwarzen bituminösen und ziemlich harten Mergelschiefer, der neben einer ausserordentlichen Menge von Skelettheilen von *Leptolepis Ag.*, viele Schalthierreste und eben

so Knochen von Saurieren enthält. Die Mächtigkeit dieser Schicht überstieg an dem Orte, wo ich sie zu beobachten Gelegenheit hatte, nicht 6″. Der Knochen selbst hat die Farbe der Lagerstätte und ist schwarz. An den durchschnittenen Stellen kann man, so wie bei den vorher angeführten, deutlich noch die organische Struktur des Knochens wahrnehmen; die spongiöse Substanz ist mit Kalkspath ausgefüllt und erscheint heller gefärbt, während die eigentliche Knochensubstanz vollkommen schwarz ist.

Es lässt sich diess sowohl im Bruche, als auch an angeschliffenen Stellen, vollkommen deutlich beobachten. Die Breite des Knochens betrug 7‴, dessen Höhe 3.5‴.

Ich will weder Genus noch Species des Thieres bestimmen, dem der Knochen angehört haben mag.

Tab. III Fig. 3 zeigt einen Durchschnitt dieses Knochens bei auffallendem Lichte etwa 5mal vergrössert.

Die Bestandtheile waren:

Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	50.27
Kohlensaure Kalkerde . .	28.11
Schwefelsaure Kalkerde . .	10.00
Phosphorsaure Talkerde . .	2.86
Kieselerde . . .	1.33
Thonerde	4.01
Eisenoxydul . . .	Spur
Organische Substanz . .	3.42
	100.00

Das Fluor wurde nicht quantitativ bestimmt.

Rhinoceros tichorhinus. Oberer Backenzahn.
(Von Klingenberg bei Aschaffenburg.)

Diese Zähne wurden zugleich mit den oben angeführten Resten dieses Thieres gefunden, und es lässt sich vielleicht vermuthen, dass sie einem und demselben Exemplare angehört haben.

Sie sind quadratisch und noch nicht sehr durch den Gebrauch abgenützt.

Bei der Grösse der Exemplare gelang es leicht, den Schmelz von der eigentlichen Zahnsubstanz zu trennen, und beide für sich allein zu analysiren.

Die Farbe der Zahnsubstanz war gelblich weiss, die des Schmelzes mit einem schwachen Stiche in's Bläuliche. An manchen Stellen waren beide, sichtlich durch Infiltration und Einwirkung von Aussen, schwärzlich gefärbt.

	Schmelz.	Zahnsubstanz.
Phosphorsaure Kalkerde .	83.11	54.65
Fluorcalcium . .	4.14	3.09
Kohlensaure Kalkerde .	7.66	12.80
Phosphorsaure Talkerde .	0.73	0.80
Thonerde, Eisenoxyd .	0.24	5.63
Schwefelsaure Kalkerde .	0.95	— —
Chlornatrium . .	Spur	Spur
Organische Substanz . .	3.17	23.03
	100.00	100.00
Organische Substanz .	3.17	23.03
Anorganische Substanz .	96.83	76.97
	100.00	100.00

Hyppopotamus Sentlandii. Schneidezahn.
(Aus der Mardolce-Höhle bei Palermo.)

Durch die Güte des Herrn *H. v. Meyer* erhalten.

Phosphorsaure Kalkerde . .	66.06
Phosphorsaure Talkerde . . .	1.10
Kieselerde	2.97
Schwefelsaure Kalkerde, kohlensaure Kalkerde, Fluorcalcium, Spur von Eisen und Chlornatrium . . .	26.88
Wasser	2.99
	100.00

Elephas primigenius. Backenzahn.
(Von Klingenberg bei Aschaffenburg.)

Ebenfalls mit den schon öfter erwähnten fossilen Resten in Klingenberg gefunden.

Der Zahn, welcher noch ziemlich wohl erhalten ist, zeigt bandförmige, schmale Lamellen, die wellenartig und dicht an einander gedrängt sind, und die äusseren dieser Lamellen erscheinen nicht unbedeutend abgenützt.

Die Farbe der eigentlichen Zahnsubstanz ist weiss, die des Schmelzes grauweiss. Indessen waren auch hier, sichtlich durch Einwirkung von Aussen, einzelne Partieen des Zahnes schwärzlich gefärbt.

Es war nicht recht möglich, beide mit Sicherheit zu trennen, indem das Exemplar verwitterter erschien, als der Zahn vom *Rhinoceros*, und so wurden beide Substanzen zusammen in Untersuchung genommen.

Es ergab sich:

Phosphorsaure Kalkerde	62.83
Fluorcalcium . .	4.15
Kohlensaure Kalkerde .	14.99
Phosphorsaure Talkerde	2.11
Chlornatrium . .	Spur
Kieselerde . .	0.32
Thonerde, Eisenoxyd . .	Spur
Organische Substanz .	15.60
	100.00

Organische Substanz .	15.60
Anorganische Substanz	84.40
	100.00

Elephas primigenius. Backenzahn.

(Aus dem Diluvium der Rheingegenden.)

Ich weiss über den Fundort dieses Zahnes nichts weiter anzugeben, als dass selber mit andern fossilen Knochen, die ich aber ebenfalls nicht näher zu bezeichnen vermag, im Diluvium der Rheingegenden gefunden worden ist. Seine äussere Gestalt ist wie die des eben angeführten, seine Farbe aber ist dunkelbraun mit röthlichen und gelben Adern und Streifen, so dass er dem Bandjaspis ähnelt. Es ist vorzugsweise die eigentliche Zahnsubstanz, welche diese Färbung zeigt, welche

offenbar von einem geringen einfiltrirten Antheile eisenhaltiger Thonerde herrührt, denn man kann deutlich an Stellen, wo der Schmelz durch frischen Bruch bemerkbar ist, wahrnehmen, dass diese weniger gefärbt ist und nur einen schwach graubraunen Ton hat. Es war der Zahnschmelz härter und fester, als der von ihm umschlossene Zahnknochen, der Infiltration fremder Substanzen weniger zugänglich. Zahnknochen und Schmelz waren so innig verwachsen, dass eine Trennung beider auf keinerlei Weise gelang, und es wurden mithin wieder beide zusammen analysirt.

Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde	68.43
Fluorcalcium . .	3.72
Kohlensaure Kalkerde .	15.46
Phosphorsaure Talkerde	1.34
Chlornatrium . .	Spur
Kieselerde . .	0.80
Thonerde, Eisenoxyd .	1.11
Organische Substanz .	9.14
	100.00
Organische Substanz .	9.14
Anorganische Substanz	90.86
	100.00

Die fossilen Reste von Klingenberg sind, ehe sie in meinen Besitz kamen, vom Hrn. Professor *Klippstein* untersucht und bestimmt worden, und ich nehme keinen Anstand, gestützt auf diese Autorität, die hier beschriebenen mit *Elephas primigenius* zu bezeichnen. Man hat früher alle Reste von fossilen Elephanten so benannt, welche, so wie die in Rede stehenden, denen der noch in Asien lebenden Elephanten ähnlich sind, während man jene, die der Form des afrikanischen sich nähern, *Elephas priscus* genannt hat.

Später hat man nach der Form, Grösse und Anzahl der Zähne, nach der Stellung und Wellenform der Lamellen und der grösseren oder geringeren Erhebung der Schmelzbüchsen über

die Zahnsubstanz verschiedene andere Abtheilungen angegeben. So: *Elephas pamicus, Fischer; E. proboletes, F.; E. pygmaeus, F.; E. campylotes, F.; E. Kamenskii, F.; E. odontotyrannus, Eichwald; E. meridionalis, Nesti.*

Bronn bemerkt indessen, gewiss mit grossem Rechte, dass die Unterschiede, welche in Bezug auf Alter und Geschlecht, so wie auf Individualität und äussere Verhältnisse in der Zahnbildung sowohl, als auch an andern Theilen stattfinden, an den noch lebenden Elephanten zu wenig beobachtet worden sind, um mit Sicherheit die Feststellung der Selbstständigkeiten solcher Arten begründen zu können.

Ursus spelaeus. Backenzahn.
(Aus der Hermenetzer Knochenhöhle.)

Dieser Zahn ist aus dem oben angeführten Oberkiefer von *Ursus spelaeus,* aus der Hermenetzer Knochenhöhle, genommen.

Da es nicht möglich war, den Schmelz von dem Zahnknochen genau zu trennen, wurde die von Schmelz freie Zahnwurzel für sich, und eben so die Krone mit der Glasur untersucht.

	Krone mit der Glasur.	Zahnwurzel.
Phosphorsaure Kalkerde .	64.03	62.21
Fluorcalcium . . .	2.51	2.09
Kohlensaure Kalkerde . .	1.46	1.50
Phosphorsaure Talkerde . .	8.25	8.00
Chlornatrium . . .	0.30	0.29
Organische Substanz . .	23.45	25.91
	100.00	100.00
Organische Substanz . .	23.45	25.91
Anorganische Substanz . .	76.55	74.09
	100.00	100.00

Fischzahn, *Acrodus Agass.*
(Aus den oberen Lagen des Muschelkalkes von Sennfeld bei Schweinfurt.)

Der Zahn war 6‴ lang und 2.5‴ breit. Die Zahnkrone mit einer Längsfalte und vielen unregelmässig mit einander ver-

bundenen Querfalten. Schwarz durch die ganze Masse, mit glänzendem Bruche, die Glasur, im Bruche durch stärkeren Glanz erkennbar, aber nicht abzulösen.

Ich habe früher in *Erdmann's* Journal *) einige Andeutungen über die Gebirgsform gegeben, in welcher diese Zähne gefunden wurden, und bemerke deswegen hier nur noch, dass ich mittlerweile noch verschiedene Bruchstücke von Saurierzähnen und eben so Fischzähne gefunden habe. Die Analyse ergab:

Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	90.01
Kohlensaure Kalkerde . .	1.80
Phosphorsaure Talkerde . .	0.52
Thonerde, Eisenoxydul . .	3.07
Kieselerde	2.43
Organische Substanz, Verlust .	2.17
	100.00

F i s c h z a h n.

(Aus einer alten Sammlung. Angeblich aus der Kreideformation.)

Glasur bräunlich, innere Substanz weiss. 8‴ hoch, an der Basis 6‴ breit. Die Spitze etwas abgerundet. Ohne Nebenzähne. Innen flach, aussen schwach gewölbt. Zu der Familie der Squaliden oder Haie gehörig.

	Ganze Substanz.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	85.01
Kohlensaure Kalkerde . . .	9.11
Phosphorsaure Talkerde . .	0.45
Thonerde mit wenigem Eisen . .	14.89
Kieselerde	Spur
Verlust	0.54
	100.00

Beim Glühen des Zahnes schwärzte sich die Glasur, jedoch kaum merklich und schnell vorübergehend. Die innere Substanz veränderte die Farbe nicht. Es war mithin doch in der Glasur noch eine, wenn auch geringe Menge, von organischer Substanz

*) Erdmann's u. Marchand's Journal f. p. Chemie. B. 26. p. 8. 1842.

zurück, welche indess auf keine andere Weise, als durch Glühen, nachgewiesen werden konnte.

Menschenknochen.
(Aus einem alten Grabhügel.)

Diese Knochen wurden bei Eröffnung eines heidnischen Grabhügels in der Nähe von Schwebheim in Unterfranken gefunden. Es fanden sich blos ein Femur und eine Tibia, nebst Bruchstücken anderer Röhrenknochen, die nicht mehr wohl zu bestimmen waren. So sorgfältig ich auch bei Abtragen der Steine und Erdschichten, die den Hügel bildeten, zu Werke gehen liess, konnte doch keine Spur von Schädelknochen und Rippen, so wie von Wirbelkörpern entdeckt werden.

Es wäre nicht unwichtig, durch Hülfe der Archäologie bestimmen zu können, wie lange diese Knochen in der Erde gelegen haben, aber es ist diess schwer, da ziemlich verschiedene Ansichten in diesem Bezuge herrschen, und man eigentlich bis jetzt in diesem Felde noch wenige Sicherheit erworben hat. Altgermanisch ist der Grabhügel wohl jedenfalls, und so mögen die Knochen wohl sicher 1500 Jahre und darüber alt seyn.

Die länglichrunde Erhöhung war aus Feldsteinen gebildet, von verschiedener Grösse und aus verschiedenen Arten der Umgegend, einige auch von weiter entfernten Plätzen zusammengetragen. Ich habe diess an mehreren, in hiesiger Umgegend geöffneten Gräbern zu beobachten Gelegenheit gehabt, und bin im Stande, solches mit Sicherheit angeben zu können, indem ich die ganze Umgegend so ziemlich genau geognostisch durchforscht habe, und mir mithin das Vorkommen der einzelnen Gesteine vollkommen bekannt ist. Ich führe hier aber diese Umstände etwas genau und ausführlich an, weil es vielleicht möglich ist, mehr Sicherheit, in Bezug auf das Alter des Grabmahles und der Knochen selbst, durch solche zu erlangen, welches, wie gesagt, in chemischer Beziehung nicht unwichtig ist.

So habe ich den in Rede stehenden Hügel theilweise aus Gesteinen zusammengesetzt gefunden, welche der Form des oberen Keupersandsteines angehören, und welche nur allein in

dem etwa 3 Wegstunden weit entfernten Steigerwalde vorkommen; andere Steine waren Tuffe, etwa $1^1/_2$ Stunde vom Hügel entfernt, in einem Torfmoore auftretend. Man trifft nun wohl auch hier und da aus dem Steigerwalde stammende Steinfindlinge in unserem Flachlande, aber solche sind jedesmal mehr oder weniger abgerundet und geschliffen, während die in unserem Grabhügel gefundene scharfkantig sind, und durchaus nicht als Geschiebe betrachtet werden können.

Es herrschte also zu jener Zeit wahrscheinlich der Gebrauch, dass bei der Beerdigung angesehener Personen, die aus der Nachbarschaft her zur Begräbnissfeier Kommenden einen Stein aus ihrer Gegend mitbrachten, um den Grabhügel des Verstorbenen bilden zu helfen.

Hat man diess auch anderwärts beobachtet?

Stellt sich die Wirklichkeit dieses Gebrauches her, welcher Zeit gehörte er an?

Die Länge des Hügels betrug an 18′, seine Breite 12′ und seine Höhe 6—7′. Die Längslinie des Hügels war von Nord nach Süd gerichtet, und dessen Oberfläche in der Mitte etwas, jedoch nur wenig eingesunken. Die Grundlage des ganzen Steinhaufwerkes war die durchaus nicht veränderte Erdoberfläche, wie mich Nachgrabungen an dieser Stelle selbst sowohl, wie in der Nachbarschaft überzeugten. Auf dieser unveränderten Erdoberfläche fanden sich die Knochenreste vor, und es scheint mithin, die Art die Todten zu begraben, die gewesen zu seyn, dass der Leichnam auf die freie Erde gelegt, und sodann mit Steinen bedeckt wurde. Der Lage des aufgefundenen Femurs und der Tibia nach, war der Körper mit dem Haupte gegen Nord gelegen. An den beiden Längsenden des Hügels, also wahrscheinlich in der Nähe des Kopfes und der Füsse wurden zwei rohgearbeitete, und sichtlich mit den Händen und nicht auf der Scheibe geformte Thongefässe gefunden, von bauchiger rundlicher Gestalt und ziemlich weitem, oben etwas ausgebogenem Halse. Von Waffen oder Ueberbleibseln sonstiger Geräthschaften konnte keine Spur entdeckt werden. Die Zwischenräume zwischen den Steinen, aus welchen der Hügel bestand, waren durch die Länge der Zeit mit Sand und

Erde ausgefüllt worden, und so kam es, dass der Hügel stellenweise mit Gesträuche bewachsen war.

Die Oberfläche der Knochen selbst erschien zerfressen und verwittert, was natürlich ist, da sie wohl lange Zeit, bis durch von Aussen zugeführte Erde sich eine dichtere Decke um selbe gebildet hatte, den Einflüssen der Athmosphäre ziemlich preisgegeben waren. Die Gelenkköpfe fehlten. Die Analyse derselben ergab:

	Femur.
Phosphorsaure Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	72.55
Kohlensaure Kalkerde	10.18
Phosphorsaure Talkerde	0.95
Kohlensaures Natron	0.40
Chlornatrium, Kalkseife	Spur
Organische Substanz	15.92
	100.00
Organische Substanz	15.92
Anorganische Substanz	84.08
	100.00

Die Zusammensetzung der Tibia war dieselbe. Fluor war kaum mehr vorhanden, als in frischen Knochen.

Knochen aus einem Torfmoore.

Bei dem Dorfe Spiesheim in Unterfranken befindet sich ein ziemlich bedeutendes Torflager, welches seit einigen Jahren abgestochen wird, und es haben sich bei dieser Gelegenheit in den oberen Schichten des 4′—5′ mächtigen Torflagers Säugethierknochen gefunden, welche sowohl ihrer eigenen Form, als auch den zugleich mit ihnen vorkommenden Schädelresten und Zähnen nach Wiederkäuern angehört haben, und das zwar vorzugsweise den Geschlechtern *Bos* und *Capra*. Ich glaube, dass diese Knochen solche noch lebender Thiergattungen sind, welche vielleicht in früherer Zeit dorthin geworfen, und der Verwesung überlassen wurden; oder es mögen die Thiere auch im Moore verunglückt seyn.

Jedenfalls ist das Torflager, jetzt in so weit trocken, dass es benützt werden kann, früher ein Wasserbecken und sodann ein Sumpf gewesen. Ich habe früher schon die geognostischen Verhältnisse dieses Lagers in *Erdmann's* Journal *) beschrieben, und begnüge mich, hier nur zu wiederholen, dass das Liegende des Torfes Keupergyps ist, der in den bunten Mergeln des Keupers häufig in grösseren Lagern auftritt.

Wurden diese Knochen von der bisweilen ziemlich fest anhängenden Torfsubstanz gereinigt, so zeigten sie an ihrer Oberfläche eine glänzende dunkelbraune Farbe, welche bei einigen derselben sich durch die ganze Masse des Knochens erstreckte, bei andern, wie Durchschnitte zeigten, mehr oder weniger gegen die Mitte der compacten Substanz zu sich verlor, so dass diese bei einigen Exemplaren blos schwach gelblich gefärbt erschien. Ich glaube, dass nicht die längere oder kürzere Zeit, in welcher die Knochen im Torfe gelegen sind, sondern die mehr oder weniger feste Struktur der einzelnen Knochen selbst, diese Erscheinung bedingt, denn es waren Knochen, die hoch oben im Lager gefunden wurden, durch die ganze Masse gefärbt, während wieder andere, tiefer aufgefundene, nicht vollkommen durchgefärbt waren.

Die Knochen, denen fast allen die Gelenkköpfe fehlten, waren im Uebrigen ziemlich fest, nur zeigten sie einige Neigung der Länge nach zu splittern. Quantitativ habe ich nur einen derselben, der durch die ganze Masse braun gefärbt war und einem Ochsen angehörte, untersucht, Er enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde . . .	56.77
Fluorcalcium	3.37
Schwefelsaure Kalkerde . . .	4.04
Kohlensaure Kalkerde . . .	11.53
Phosphorsaure Talkerde . . .	0.57
Durch Kali ausziehbare und durch Säure wieder fällbare Substanz	0.34

*) Journal f. p. Chemie von O. L. Erdmann und B. F. Marchand. B. 19. p. 94. 1840.

Salze	1.01
Organische Substanz	22.37
	100.00
Organische Substanz . . .	22.37
Anorganische Substanz . . .	77.63
	100.00

Theilweise verseifter Knochen einer menschlichen Fettleiche.

Im Winter 1843 wurde ohnweit des Dorfes Ostheim in Unterfranken vom Hochwasser des Maines eine menschliche Leiche, weiblichen Geschlechtes, ausgeworfen. Die unteren Extremitäten, vom Kniegelenke an, fehlten, eben so der Kopf. Nachforschungen jeder Art, wem der Körper angehört haben mochte, blieben fruchtlos, und es wurde deshalb der Schluss gezogen, dass derselbe einem vor längerer Zeit verunglückten Individuum angehöre. Es wurde keine Spur einer Bekleidung an derselben gefunden.

Die Leiche selbst bot einen widerlichen Anblick dar, und es konnten nach der gerichtlichen Besichtigung die zur Beerdigung bestellten Personen nur mit Mühe dazu gebracht werden, ihr Amt zu vollführen. Durch die gefällige Güte meines verehrten Freundes, des jetzigen Hrn. Profes or *Rothmund*, der jenesmal Gerichtsarzt in der bezeichneten Gegend war, erhielt ich Stücke der Leiche zur Untersuchung und habe Folgendes gefunden.

Die übersendeten Theile waren ein Theil des Oberschenkels vom Knochen abgelöst, und eine der ächten Rippen mit noch etwas anhängenden Weichtheilen. Sämmtliche Weichtheile waren, mit Ausnahme der äusseren Haut, in eine grauweisse homogene, fettige Masse verwandelt, die sich bröckelte und zwischen den Fingern leicht zerreiben liess, und dabei einen ziemlich durchdringenden Leichengeruch verbreitete, die Oberhaut war dunkelbräunlich und etwas fester, als die tiefer liegenden Parthien, dennoch aber ebenfalls im Mörser zerreiblich und nicht schwer zu zertheilen.

Es musste sich unwillkürlich die Idee aufdrängen, eine Fettleiche vor sich zu haben, und es stellte sich auch in der That durch die Untersuchung klar heraus, dass diess der Fall war. Es erscheint solches nicht uninteressant, und ich sehe mich, besonders auch wegen der theilweisen Zersetzung des Knochens, veranlasst, hier eine kleine Abschweifung zu Gunsten des Leichenfettes Adipocire, oder der Leichenseife zu machen.

In der neueren Literatur, welche mir zu Gebot steht, habe ich wenige Aufschlüsse über diese Stoffe gefunden. *Berzelius* sagt: *)

»Unter dem Namen Adipocire, (Fettwachs) beschrieb *Fourcroy* ein Fett aus Leichen, die aus einem Kirchhof zu Paris ausgegraben worden waren, und welches er für eine Verbindung einer eigenen fettartigen Materie mit Ammoniak hielt. *Chevreul* zeigte später, dass es nichts anderes, als verseiftes Menschenfett gewesen ist, dessen fette Säuren damals *Fourcroy* unbekannt waren, und dass sie darin theils frei, theils mit Ammoniak und Kalkerde und Talkerde verbunden, enthalten gewesen sind.«

Diess ist so ziemlich der Ausdruck dessen, was ich auch anderwärts über diesen Gegenstand gefunden habe.

Die früheren Angaben über Leichenfett oder das sogenannte Fettwachs von *Thénard* **) enthalten etwa Folgendes:

Menschliche Leichname unter gewissen Bedingungen in der Erde liegend, verwandeln sich in eine Verbindung eines Adipocire mit Ammoniak, oder in eine Ammoniakseife, blos mit wenigen Beimischungen phosphorsaurer Salze von Natron, Ammoniak und Kalk. *(Fourcroy.)*

Sie verwandeln sich in eine Ammoniakseife, aber dieselbe enthält zugleich bedeutende Mengen von Kalk und Kaliseife und geringere Mengen von Milchsäure, milchsaurem Kali und Kalk, phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd, Talkerde, gelben Farbstoff, stickstoffhaltige Substanz und ein riechendes Princip. *(Chevreul.)*

---

*) Lehrbuch der Chemie. Ausgabe IV. B. 9. p. 602.

**) Lehrbuch der theol. u. path. Chemie von B. J. Thénard. Uebersetzt v. Th. Fechner. B. IV. p. 1228.

Die Substanz, welche mit Ammoniak, Kali und Kalk die Seife bildet, ist Margarin und Oelsäure. *(Chevreul.)*

Das quantitative Verhältniss der Ammoniakseife zwischen Ammoniak und Fettsäure ist verschieden. *(Fourcroy.)*

Diese Leichenseife wurde zuerst von *Fourcroy* im Jahre 1786 auf dem Kirchofe *des innocens* entdeckt. Es lagen hier viele Leichen, blos durch die Sargwände getrennt, beisammen, und man fand auch an andern Orten dieselbe Erscheinung, aber nur, wenn die Leichen dicht gedrängt lagen.

Dieselbe Leichenseife hat *Eimbke* im Hamburger Domkirchhofe gefunden, und das zwar von Leichen, die schon Jahrhunderte in der Erde gelegen hatten.

Eine Menschenleber, die 10 Jahre an der Luft gehängt hatte, war in dieselbe Substanz verwandelt, als Leichenseife, die einige Monate der Luft ausgesetzt war.

Nach dem Zeugnisse der Todtengräber dauert es etwa 3 Jahre, bis die Leichname sich in Seife verwandeln. Doch findet man dann noch Spuren von Muskeln und dergleichen in ihnen, die später verschwinden.

Der Umfang der Muskeln nimmt bei dieser Umsetzung ab, und die Eingeweide scheinen ihr nicht zu unterliegen.

Die Eigenschaften der Leichenseife sind folgende:

Solche von Leichnamen, die erst 3—5 Jahre gelegen haben, ist weich, ductil, mit Muskelfaser u. d. noch durchsetzt, ist leicht und enthält viel Wasser.

Aeltere, von Leichnamen, die 30—40 Jahre gelegen haben, ist trockner, spröder, dichter, weiss, homogen und wachsähnlich. In sehr trockenem Erdreiche ist sie bisweilen transparent und hat weniger Wasser und Ammoniak, als die weiche Leichenseife, welche aber durch Trocknen sich ebenfalls auf diese Weise verändert.

Man bemerkt bisweilen glänzende, rothe, orange und Fleischfarbe-Partien an derselben. »Besonders in der Gegend der selbst damit durchdrungenen Knochen.«

Als *Fourcroy* einen sehr heissen Sommer hindurch Leichenseife der Luft ausgesetzt hatte, zeigten die trockensten Stücke

derselben, die transparent und wachsähnlich geworden waren, keinen Ammoniak-Gehalt mehr.

Mit Wasser zerrührt, bildete die Leichenseife ein Magma, und bei Zusatz von mehr Wasser, erhielt man eine seifenwasserähnliche Flüssigkeit.

Alkohol von 40° B. greift bei gewöhnlicher Temperatur die Leichenseife nicht an, löst aber beim Kochen.

Nach diesen Angaben scheint man annehmen zu können, dass unter gewissen Bedingungen, vorzugsweise aber beim Abschluss der Luft, sich Muskelfleisch in Fett verwandelt, dass der Stickstoff, der bei dieser Umsetzung frei werden muss, zu Ammoniak umgebildet wird, welches mit dem neu entstandenen Fette eine Seife bildet, und dass ein Theil der Kalkerde und Talkerde, so wie der Alkalien, die sich im Körper befinden, ebenfalls verseift wird. —

Dass eine Leber, welche 10 Jahre an der Luft gehängt hatte, sich ebenfalls in Fettseife umsetzte, ist sehr eigenthümlich, und beruht vielleicht auf einem pathologischen Umstand, wenn es kein Irrthum ist. —

Ich will nun die Eigenschaften der Substanz angeben, welche ich untersucht habe.

Im Mörser mit Wasser zerrieben und längere Zeit damit in Berührung gelassen, löste sich scheinbar Nichts auf, und es schwamm die Substanz oben auf, während das Wasser klar und hell blieb. Wurde letzteres verdampft, so blieb ein kleiner Antheil einer Masse zurück, etwa 0.001, der sich als Ammoniakseife verhielt, mit Kalilauge behandelt, viel Ammoniak entwickelte, und ohne Rückstand verbrannte.

War die Substanz einigemal mit erneutem Wasser behandelt worden, hörte diese Erscheinung auf und es wurde nichts mehr ausgezogen.

Durch Alkohol von 85°, wurde in der Kälte ein Körper ausgezogen, welcher mehr Ammoniak zeigte, als die Substanz

an und für sich, aber weniger, als der Wasserauszug, indess löste Alkohol auch mehr auf, als Wasser.

Durch kochenden Alkohol wurde die ganze Substanz bis auf wenige Fasern und häutige Theile gelöst, und fiel nach dem Erkalten wieder heraus, in Gestalt sich an den Wänden und am Boden des Glases anhäufender kristallinischer Warzen, welche nach dem Trocknen ein rein weisses, körniges, trockenes Fett ergaben.

Diese Substanz zeigte kaum noch Spur von Ammoniak, denn ich erhielt bei drei Versuchen, die ich nach der Methode zur Stickstoffbestimmung von *Varrentrap* und *Will* damit anstellte, keine wägbare Menge von Platinsalmiak.

Wurde die Substanz, ehe sie auf solche Weise mit Alkohol behandelt worden war, mit Natronkalk verbrannt, nachdem sie vorher längere Zeit bei + 80° R. im Schmelzen erhalten worden war, und wurden bei dieser Gelegenheit, so viel als möglich, die fremden Theile entfernt, so erhielt ich stets sehr schwankende Resultate, nie aber mehr als 1 pCt. Ammoniak.

Wurde die rohe Substanz verbrannt, so blieb höchst geringe Spur von Asche zurück, in welcher sich blos Kalkerde nachweisen liess.

Die häutige Substanz, welche beim Behandeln mit kochendem Alkohol zurückblieb, zeigte kleine ihr anhängende Klümpchen einer weissen Substanz, die in Wasser und heissem Alkohol, so wie in Aether, scheinbar unlöslich war. Es gelang indessen durch Kochen mit grösseren Mengen Alkohol, solche theilweise zu lösen, und ich habe bei dieser Gelegenheit die Erfahrung gemacht, dass Kalkseife nicht in Alkohol so vollkommen unlöslich ist, wie gewöhnlich angegeben wird, denn es bewies sich die in Rede stehende Substanz als Kalkseife; sie verbrannte mit leuchtender Flamme, und die rückständige Asche bestand aus reiner kohlensaurer Kalkerde, ohne eine Spur von Phosphorsäure.

Es bestand demnach die ganze Masse der veränderten Leiche aus Fett, von dem ein kleiner Theil mit Ammoniak und ein anderer noch kleinerer Theil mit Kalkerde verseift war.

Vielleicht lässt sich sagen, dass, wenn die Umbildung des Körpers wirklich im Wasser vor sich gegangen ist, und die Leiche nicht etwa am Ufer vergraben, durch das Wasser ausgespült und so an's Land geworfen worden ist, dass selbe in der Tiefe des Wassers durch irgend Etwas festgehalten wurde, seyen es Wurzeln, Gestrüpp oder irgend ein anderer Gegenstand gewesen. Dass aber unter solchen Umständen die Ammoniakseife, die sich bildete, als solche nicht lange an Ort und Stelle blieb, lässt sich, ihrer leichten Auflöslichkeit im Wasser halber, leicht denken, und auf gleiche Weise sind die milchsauren Verbindungen entfernt worden.

Der Knochen, den ich zugleich mit den übrigen Theilen der Leiche erhalten hatte, war sehr leicht von solchen zu trennen. Er hatte den eigenthümlichen Geruch der Kalkseife, der zugleich an Fett erinnert, und nahm beim Reiben leicht Fettglanz an.

Als ein Theil desselben zerstossen und mit kochendem Alkohol behandelt wurde, zeigte sich, dass sich eine ziemliche Quantität Kalkseife hierdurch ausziehen liess, und ich habe diess auch bei der Analyse benützt, um die Menge der verseiften Kalkerde in demselben zu bestimmen.

Ich habe vorher indessen zu verschiedenen Malen Kalkseife bereitet, um ihr Verhalten beobachten zu können. Es wurde zu diesem Zwecke gewöhnliche käufliche Seife in warmem Wasser gelöst, durch Leinwand geseiht und mit überschüssiger Chlorcalcium-Lösung gefällt. Setzt man das Chlorcalcium nicht im Ueberschusse zu, so fällt die Kalkseife nur schwer zu Boden.

Hat man aber das Chlorcalcium in hinreichender Menge angewendet, so erhält man einen körnig flockigen Niederschlag, der leicht zu filtriren ist. Es wurde längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf ausgepresst und getrocknet, und so eine Masse erhalten, die weiss und dem frischen Käse ähnlich war.

Wurde bis + 70 ° R. erwärmt, so erhielt man eine schwach bräunlich gefärbte, transparente Masse, die zerrieben ein weisses Pulver gab.

Mit kochendem Aether behandelt, trübte sich derselbe beim Erkalten und liess nach dem Eindämpfen eine Substanz zurück, die klebrig und bräunlichgelb gefärbt war, mit lichter Flamme brannte und kohlensaure Kalkerde zurückliess. Alkohol, absoluter sowohl als etwas wasserhaltiger, löste ebenfalls, wenn er kochend angewendet wurde, jedoch eben so wie Aether nur im geringen Maasse.

Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb die Kalkseife als weisses Pulver in demselben Zustande zurück, in welchem sie zur Lösung angewendet worden war.

Auch Terpentinöl löste und verhielt sich so ziemlich wie Alkohol, nur schien die auflösende Kraft desselben noch schwächer zu seyn.

Als die Seife so lange mit stets erneuter concentrirter Salzsäure behandelt wurde, bis letztere keine Spur von Kalkerde mehr zeigte, und der Rückstand auf dem Filter hierauf zur Entfernung aller Säure mit Wasser hinreichend gewaschen worden war, blieb eine Fettsubstanz zurück, welche nicht die geringste Menge von Kalkerde mehr enthielt. Aber die Säure selbst enthielt neben der Kalkerde stets Spuren von organischer Substanz, so dass eine quantitative Trennung auf solche Art nicht zulässig erschien, und es war diess derselbe Fall, wenn mit verdünnter Säure gearbeitet wurde.

Ich habe deshalb die Kalkseife im Oelbade bei + 110° R. getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor, und die bräunlich gefärbte, transparente Masse hierauf verbrannt, um die Menge der Fettsäure und die der Kalkerde zu bestimmen. Durch mehrere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die mit dem Fette verbundene Kalkerde sich jedesmal vollkommen in kohlensaure Kalkerde verwandelt, und dass man sogleich aus den beim Glühen erhaltenen Rückständen den Gehalt an reiner Kalkerde berechnen kann. Ich habe auf diese Weise in fünf Versuchen, auf 1.000 berechnet, reine Kalkerde erhalten: I. 0.0916, II. 0.1052, III. 0.0934, IV. 0.0966, V. 0.0940. Das hieraus berechnete Mittel wäre = 0.09616.

Als die Substanz, welche mit Alkohol aus den Knochen gezogen wurde, verbrannt wurde, erhielt ich für 1.000 Theile

derselben 0.0945 reine Kalkerde, und es scheint mithin keinem Zweifel unterworfen, dass ein Theil der Kalkerde des Knochens in eine Kalkseife umgewandelt worden ist.

Es wurde bei der Analyse des Knochens derselbe so lange mit Alkohol digerirt, bis nichts mehr durch denselben ausgezogen wurde, hierauf der rückständige Knochen sowohl, als die Kalkseife aufs Neue getrocknet und gewogen, und ersterer dann auf die gewöhnliche Weise weiter untersucht.

Ich habe erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde	58.33
Kohlensaure Kalkerde .	1.51
Phosphorsaure Talkerde	1.00
Chlornatrium . .	0.62
Kalkseife . .	13.34
Knorpelsubstanz .	30.20
	100.00

Knorpelsubstanz	30.20
Anorganische Substanz und Kalkseife	69.80
	100.00

Dass sich auch Chlornatrium fand, trotz dem, dass die Leiche längere Zeit im Wasser gelegen hatte, mag dadurch erklärt werden, dass die festere Substanz des Knochens anfänglich der Einwirkung des Wassers besser widerstand, und später mag selbes durch das allenthalben entstehende und den Knochen verseifende Fett geschützt worden seyn. Der phosphorsaure Kalk war $\dot{C}a^3 + \ddot{P}^3$, mithin normal.

Ich glaube, dass die Bildung der Kalkseife auf Kosten des kohlensauren Kalkes geschehen ist.

Die obige Mittelzahl für den Kalkerdegehalt der Kalkseife = 0.09616 als vorläufig richtig angenommen, würden die 13.34 Kalkseife, 0.01283 Kalkerde enthalten, es wurde durch Einäscherung 0.0222 kohlensaurer Kalk gefunden, welches 0.01250 reiner Kalkerde entspricht, und mithin der gewünschten Zahl ziemlich nachkömmt.

Ich habe keine näheren Angaben, die auf Thatsachen gegründet gewesen wären, darüber auffinden können, ob die Um-

Mit kochendem Aether behandelt, trüb[illegible] e Art, wie Erkalten und liess nach dem Eindämpfe[illegible] schicht, auch die klebrig und bräunlichgelb gefärbt[illegible] a erinnere mich, brannte und kohlensaure Kalkerde[illegible] eit, namentlich in solcher sowohl als etwas wasser[illegible] che Zwecke bereitet er kochend angewendet wurd[illegible] durchlöcherten Kästen im geringem Maasse. [illegible] ausgesetzt wurde.

Nach dem Verdunst[illegible], vermag ich nicht anzugeben. weisses Pulver in der[illegible] acht es wahrscheinlich, dass eine zur Lösung angew[illegible] günstigen Bedingungen möglich ist.

Auch Terpe[illegible]

Alkohol, nur [illegible]

cher zu se[illegible]

Als [illegible] Knochen einer ägyptischen Mumie.

Salzsä[illegible] verdanke der freundlichen Gefälligkeit des Herrn Ge-

erd[illegible] Dr. *Graf* einige Knochen einer Mumie, von welcher

F[illegible] ein grösseres Stück schon längere Zeit im Besitze seiner Familie befand, und von welcher nicht angegeben werden kann, von woher sie gebracht worden ist.

Die Knochen bestanden aus einem Theil einer Rippe und einem Stückchen von Sternum. Die dem Knochen anhängende Substanz, die eigentliche Masse der Mumie, war glänzend schwarzbraun mit vollkommen glasigem Bruche, und leicht zu Pulver zu reiben. Die Knochen selbst waren etwas lichter braun und von geringem Glanze.

Durch Versuche, deren Näheres ich hier übergehe, habe ich gefunden, dass die glänzende schwarzbraune Substanz aus einem in Alkohol leicht löslichem Harze bestand, welches nach Verdunstung des Alkohols als glänzend braune, spröde und leicht zu pulvernde Masse zurückblieb, und welches ich nicht weiter untersucht habe, und ferner aus einer Substanz, welche sich in fettem Oele und in Terpentinöl leicht löste, und welche sich bei weiterer Untersuchung als Asphalt auswiess. Eigentlich als *Boussingault's* Asphaltene. Beim Auflösen blieb eine gewisse, in mehreren Versuchen ziemlich schwankende Menge erdiger Substanz zurück, welche, wenn sie durch Glühen von wenigem noch anhängendem Harze befreit worden war, Schwe-

ıre, Kohlensäure, Phosphorsäure, Natron und Kalkerde

ch Wasser wurde eine geringe Menge eines Salzes
n, welches aus Schwefelsäure und Spuren von Koh-
atron und wenigem Kalke bestand. Aber es war
asser auch eine thierische Substanz ausgezogen
urch salpetersaures Silber und essigsaures Blei
er Wasserauszug war schwach bräunlich ge-
ıit Terpentinöl geschüttelt, so sonderte sich eine
weisse Substanz ab, welche zwischen dem Wasser und
.ı Oele schwamm. Diese Substanz war nur in höchst spär-
licher Menge zugegen. Es war deshalb unmöglich, eine Ele-
mentaranalyse damit vornehmen zu können, indessen erwiess
die Probe von *Lassaigne* mittelst Kalium,*) dass dieselbe Stick-
stoffhaltig war. Sie verbrannte, ohne Asche zurückzulassen,
mit heller Flamme. —

Es scheint, dass zur Bereitung oder Erhaltung dieser Mumie blos Asphalt angewendet worden ist. Das oben erwähnte, durch Alkohol ausziehbare Harz betrug etwa 10 pCt. der ganzen Substanz, und der Asphalt sollte eigentlich nur 5 pCt. eines gelben, durch Alkohol löslichen Harzes enthalten, aber manche Sorten von Asphalt haben sehr veränderliche Quantitäten ihrer näheren Bestandtheile überhaupt, so dass es wohl denkbar ist, dass hier ein Asphalt angewendet wurde, der mehr in Alkohol lösliche Theile besass.

Granville hat Wachs und Harz in der Mumiensubstanz gefunden. Nach Anderen soll Holzessig als das conservirende Mittel angewendet worden seyn, und es scheint demnach die Einbalsamirungsmethode eine sehr verschiedene gewesen zu seyn.

Nach dieser kleinen Abschweifung komme ich auf die Knochen der Mumie selbst zurück.

Die spongiöse Substanz der Rippen schien gänzlich verschwunden und durch Asphalt ersetzt. Die compacte Substanz der Rippen aber war höchst dünn, und auch sie schien, von

*) Journal f. p. Chemie. B. 29. p. 148.

der inneren Seite aus, vom Harze zum Theile verdrängt. Ich will hiermit nicht behaupten, als sey ein Theil der Knochenmasse in Asphalt umgeändert worden, denn es ist wohl möglich, dass zufällig das Individuum, welches mumificirt wurde, anormal dünne Knochen gehabt hat. Wenn man indessen den Gehalt des Asphaltes an phosphorsaurem Kalke erwägt, so lässt sich wohl denken, dass ein Theil des Knochens vom Asphalte aufgenommen worden ist. Jedenfalls aber ist dieser Fall bemerkenswerth und verdient die Aufmerksamkeit derjenigen, welche Gelegenheit haben, Mumienknochen zu untersuchen.

Es gelang, Durchschnitte der dünnen Knochenwand zuwege zu bringen, und Tab. II. Fig. 16 zeigt einen solchen, woran man sieht, dass die Markkanälchen und Knochenkörperchen und eben so die concentrischen Ringe um die Markkanälchen deutlich und fast besser, als bei manchen frischen Knochen, wahrgenommen werden können. Die Knochenkörperchen sind meist dunkel, und wie es das Ansehen hat, eben so wie die Markkanälchen mit Harz ausgefüllt, wie die braune Ausfüllungsmasse derselben bei den dünnen Durchschnitten deutlich erkennen lässt. Spalten, welche sowohl durch die anhängende und mitgeschliffene Harzmasse, als wie auch durch den Knochen gehen, sind bei letzteren durch eingedrungenes Harz ebenfalls bräunlich gefärbt. Wird der Knochen mit warmem Terpentinöl behandelt, so verschwindet die braune Ausfüllung der Markkanälchen und eben so die Farbe der Risse und Spalten, was wieder beweisst, dass dieselbe aus der Harzmasse selbst bestand, die in den Knochen und die Kanälchen eingedrungen ist.

Es wurde zum Behufe der Analyse des Knochens zuerst mit Alkohol, dann mit Terpentinöl und zuletzt wieder mit Alkohol ausgekocht, wodurch dieselbe vom Harze, wie es scheint, fast gänzlich befreit wurde, denn er hatte so behandelt nur noch eine schwach gelbliche Färbung behalten. Er wurde hierauf, wie es bei frischen Knochen geschah, getrocknet und eben so wie dort weiter behandelt. Es wurde erhalten:

Phosphorsaure Kalkerde	34.46
Kohlensaure Kalkerde	27.53
Phosphorsaure Talkerde	1.90

Schwefelsaure Kalkerde . . .	0.82
Schwefelsaures Natron, kohlensaures Natron .	0.51
Knorpelsubstanz	34.78
	100.00
Organische Substanz . . .	34.78
Anorganische Substanz	55.22
	100.00

Ein Theil der Salze wurde wohl schon durch das Behandeln mit Alkohol entfernt.

Durch Behandlung des Knochens mit verdünnter Salzsäure konnte Knorpelsubstanz erhalten werden, über welche weiter unten Einiges gesagt werden wird.

In Bezug auf den Weg, den ich bei den hier angegebenen Analysen fossiler Knochen eingeschlagen habe, habe ich, wo es nicht schon an Ort und Stelle geschah, wenig zu bemerken, indem die ziemlich einfache Zusammensetzung der untersuchten Knochen keine besonders kunstreichen Operationen erforderte.

Ich habe die phosphorsaure Kalkerde stets als $\dot{C}a^3 + \ddot{P}^2$ gefunden, indem ich, wie ich oben bei den Analysen der Knochen noch lebender Thiere angegeben habe, die Phosphorsäure aus dem Verluste berechnete.

Girardin und *Preisser* haben bei ihren Untersuchungen über fossile Knochen, deren ich schon oben erwähnte, ihr Augenmerk ebenfalls auf diesen Gegenstand gerichtet, und haben Folgendes angegeben:*)

»In den vor langer Zeit begrabenen menschlichen Knochen findet man immer eine weit grössere Menge von basisch phosphorsaurem Kalke, als in den frischen Knochen. Unter gewissen Umständen, welche nicht bekannt sind, erleidet dieses Salz merkwürdige Veränderungen, in Folge deren es sich grossen-

*) Erdmann's und Marchand's Journal für pract. Chemie. B. 29. p. 318. 1843.

theils umwandelt in anderthalb basisch phosphorsauren Kalk, welcher in kleinen 6 seitigen Prismen an der Oberfläche der Knochen kristallisirt. Diese Umwandlung geht vor sich, ohne dass der ursprüngliche Bestandtheil an Menge zu oder abnimmt, sondern allein in Folge einer einfachen Veränderung in den Verhältnissen oder der Lage der Elementaratome im Salze, von der Art, dass das basisch phosphorsaure Salz der Knochen, welches eine anormale Zusammensetzung hat, $= 8CaO, {}_3P_2O_5$, in zwei neue beständigere Verbindungen zerfällt: neutrales phosphorsaures, und anderthalb basisch phosphorsaures Salz, deren Bildung sich leicht nach der folgenden Gleichung erklärt:

$$8CaO, 3P_2O_5 = (2CaO, P_2O_5) + 2\,(3CaO, P_2O_5).$$

Es ist höchst wahrscheinlich die Neigung des anderthalb basisch phosphorsauren Kalkes zu kristallisiren, welche dessen Bildung bewirkt. Viele Thatsachen beweisen die Beweglichkeit der Elemente des phosphorsauren Kalkes und der Eigenthümlichkeit leicht Veränderungen in seiner Zusammensetzung zu erleiden; ohne diese beiden Umstände würde derselbe nicht die Funktionen in der animalischen, wie in der vegetabilischen Oekonomie, welche ihn so wichtig machen, erfüllen können, wie *Berzelius* schon gezeigt hat.

Diese Umwandlung des basisch phosphorsauren Kalkes in zwei andere Verbindungen derselben Elemente unter dem Einfluss der Fäulniss, ist eine sehr merkwürdige Thatsache. Es ist zu erwähnen, dass die Kristalle des anderthalb basisch phosphorsauren Kalkes, welche sich so an der Oberfläche und im Innern der in der Erde begrabenen Knochen bilden, gleich sind denen des phosphorite cristallisée (Apatit) der Mineralogen, die einzige Art von phosphorsaurem Kalke, welcher in der Natur als Mineralspecies vorkömmt.

Fourcroy und *Vauquelin* behaupten, unter denselben Umständen die Bildung von saurem phosphorsauren Kalk beobachtet zu haben, aber diess ist wohl sehr zu bezweifeln.

Sicherlich bilden sich auch auf Kosten des basisch phosphorsauren Kalkes, ohne Zweifel durch eine doppelte Zersetzung, das phosphorsaure Eisen und Mangan, und zuweilen die

phosphorsaure Magnesia, welche man zuweilen in grösserer Menge in den fossilen Knochen vorfindet, als in den frischen.

In wieferne nun dieses Zerfallen der Knochenerde in zwei phosphorsaure Kalksalze bei fossilen, oder längere Zeit begrabenen Knochen stattfindet, will ich nicht entscheiden, indess habe ich auf der Aussenseite einiger der fossilen Knochen der Hermenetzer Höhle und auf den Knochen aus dem altgermanischen Grabe kleine Kristalle eines phosphorsauren Kalksalzes gefunden, welche ich für das von *Girardin* und *Preisser* beschriebene Salz halte. Aber der geringen Menge desselben halber, war mir eine quantitative Untersuchung unmöglich. Im Innern der Knochen, sowohl in den Röhren der Röhrenknochen, als auch in der spongiösen Substanz, habe ich weder mit freiem, noch mit bewaffnetem Auge diese Kristalle beobachten können.

In Betreff des Fluor, habe ich die Bemerkung aller Beobachter vollkommen bestätigt gefunden, dass nämlich die fossilen Knochen eine bedeutendere Menge dieses Körpers, als frische Knochen enthalten. Die grössere Menge desselben erleichtert auch bei den fossilen Knochen seine quantitative Bestimmung, und ich habe mich bei derselben der oben erwähnten Methode von *Wühler* bedient, indem ich einen ähnlichen Apparat, wie zur directen Bestimmung der Kohlensäure anwendete, und die Knochen zugleich mit Kieselerde und Schwefelsäure behandelte.

Ich habe auf diese Weise meistens ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten, wenn gleich diess nicht immer der Fall war.

Wenn nur ganz geringe Mengen von Substanz zu Gebot stehen, und eine quantitative Bestimmung des Fluor aus diesem Grunde nicht wohl stattfinden kann, bleibt immer der beste Weg, sich von der Anwesenheit dieses Körpers zu überzeugen, der, dass man sucht, auf einer mit Wachs überzogenen Glasfläche, auf welche man Schriftzüge radirt hat, Aetzung durch Behandlung der gepulverten Substanz mit Schwefelsäure und Erwärmung der Masse im Platintiegel hervorzubringen. Da beim Erwärmen des Platintiegels aber öfters der Wachsüberzug der Glastafel schmilzt, und einige auf die Rückseite des

Glases gebrachte Tropfen Wasser nicht immer dafür schützen, bisweilen wohl auch ein Zerspringen der Glastafel bewirken, habe ich mich meistens gläserner Kolben von einem bis zwei Schoppen Inhalt bedient, indem ich deren untere Aussenseite mit Wachs überzog, radirte, und selbe, nachdem sie mit kaltem Wasser gefüllt waren, der Einwirkung der Dämpfe aussetzte. Es gelingt auf diese Weise, ist diess auch mit einer überzogenen Tafel nicht immer der Fall, fast immer, nachdem der Wachsüberzug bei Seite geschafft worden ist, die Schriftzüge eingeätzt zu finden, besonders wenn nach dem Erkalten des Glases dasselbe behaucht wird.

Es sind die fossilen Knochen nicht so häufig der Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen, wie sie solches wohl verdienen, doch will ich einige Analysen anführen, die mir bekannt sind, und hierauf auf einige allgemeine Bemerkungen übergehen.

Fossile Knochen vom Montmartre.

Phosphorsaure Kalkerde	65.
Kohlensaure Kalkerde .	7.
Schwefelsaure Kalkerde .	18.
Wasser, Spur v. thierischer Materie	10.
	100

Die Erde, welche die Knochen umgab, enthielt:

Kohlensauren Kalk . .	59.5
Schwefelsauren Kalk . .	9.0
Kieselerde, Thonerde . .	31.5
	100.0

Vauquelin.

Fossile Knochen vom Broil.

Phosphorsaure Kalkerde .	68.50
Fluorcalcium . .	1.50
Kohlensaure Kalkerde .	10.30

Schwefelsaure Kalkerde	1.13
Schwefelsaures Kali	0.02
Chlornatrium	0.06
Kieselerde	0.25
Phosphorsaure Talkerde u. Mangan	Spur
Wasser	18.50
	100.26

Brandes.

Cervus megaceros, Rippe.
(Aus Island.)

Phosphorsaure Kalkerde m. Fluorcalcium	43.45
Kohlensaure Kalkerde	9.14
Kieselerde	1.14
Eisenoxyd	1.02
Thierische Materie	42.87
Wasser, Verlust	2.38
	100.00

Als in kalter Salzsäure gelöst wurde, erhielt man normalen Knochenknorpel.

Stokes und *Abjohn.*

Fossiles Horn eines gigantischen Ochsen.
(Hornzahn? Hornsubstanz?)

Phosphorsaure Kalkerde	69.3
Kohlensaure Kalkerde	4.5
Phosphorsaure Talkerde	1.0
Schwefelsaure Kalkerde	Spur
Thonerde	0.7
Eisenoxyd	0.5
Eisenschüssiger Quarzsand	4.0
Bituminöse Materie	4.4
Fester Leim	4.6
Wasser	11.0
	100.00

Es wurde kein Fluor gefunden.

Bracannat.

Ursus spelaeus.
(Aus der Gailenreuther Höhle.)

	I.	II.
Phosphorsaure Kalkerde . .	62.11	56.01
Fluorcalcium . . .	2.12	1.96
Kohlensaure Kalkerde . .	13.24	13.12
Phosphorsaure Talkerde . .	0.50	0.30
Schwefelsaure Kalkerde . .	12.25	7.14
Kieselsäure	2.12	2.15
Eisenoxyd } Manganoxyd } . . .	2.12	2.00
Thierische Substanz . . .	4.20	16.24
Natron, Verlust . . .	1.34	1.08
	100.00	100.00

Die mit I bezeichnete Analyse war mit Knochen angestellt worden, welche nahe unter der Oberfläche des Bodens lagen, die mit II sind solche, die aus einer beträchtlichen Tiefe gegraben worden waren.

Fossile Hirscharten. Femur.
(Fundort: unbekannt.)

Phosphorsaure Kalkerde .	54.15
Fluorcalcium . . .	2.08
Kohlensaure Kalkerde . .	19.26
Phosphorsaure Talkerde .	2.12
Schwefelsaure Kalkerde .	12.24
Thierische Substanz . .	7.25
Eisenoxyd, Manganoxyd, Verlust	2.90
	100.00

Marchand.

Fossiler Menschenschädel.

Dieser Schädel verdient vermöge der in ihm durch *Kersten* aufgefundenen Bestandtheile, allerdings die Bezeichnung fossil, indem dabei keineswegs die Zeit in Betracht gezogen zu werden braucht, die dieselbe zum Umtausch seiner früheren Bestandtheile in seine gegenwärtigen bedurfte. *Kersten* erhielt

Theile desselben aus dem Nachlass des Apothekers *Teschen* zur Untersuchung.

Der Fundort des Exemplares ist unbekannt, aber *Kersten* vermuthet, und wie aus dem Resultate der Analyse hervorgeht, nicht mit Unrecht, dass dieser Schädel in einer Braunkohlengrube, oder an einem ähnlichen Orte, seine Verwandlung erlitten habe.

Derselbe erschien gleichförmig in eine Masse verwandelt, braunerdig, glanzlos und ziemlich schwer. Es war auch mit bewaffnetem Auge keine Spur von Knochensubstanz wahrzunehmen. Durch die trockene Destillation war keine Spur von Ammoniak zu finden, sondern saure Wasserdämpfe, brennbares Gas und später braunes, dickflüssiges, übelriechendes Brandöl.

Der Rückstand nach der trockenen Destillation äusserte eine schwache Wirkung auf den Magnet.

Durch Kalilauge wurde aus der frischen Substanz eine tiefbraune Flüssigkeit ausgezogen. Es wurde bei der Analyse erhalten:

Eisenoxyd u. Manganoxyd, sehr phosphorsäurehaltig	41.90
Erdige, in Säuren unlösliche Substanzen . . .	2.40
Organische, braunkohlenartige Substanz . . .	46.15
Wasser	9.00
Schwefelsaurer Kalk	Spur
	99.45

Kersten glaubt nach diesem Resultate annehmen zu können, dass der umgewandelte Schädel halb aus Braunkohle und halb aus Brauneisenstein besteht.

Nach Versuchen, die *Kersten* über diesen Gegenstand angestellt hat, ist er zu folgender Ansicht über diese Metamorphose gekommen, die ich hier mit seinen eigenen Worten anführen will *).

»Da die Braunkohlen bekanntlich mit der Varietät Schwefelkies, welche sich leicht zersetzt, gemengt sind, so enthalten die

*) Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf. B. 53. p. 390. 1841.

Massen in Braunkohlengruben häufig schwefelsaures Eisenoxyd. Die Knochenerde der Menschenknochen besteht aus 11.3 pCt. kohlensaurem Kalke und 32 pCt. phosphorsaurem Kalke. Ist also der fragliche Schädel längere Zeit mit dergleichen Wässern in Berührung gewesen, so hat der kohlensaure Kalk das Eisensalz zersetzt, und es hat sich an seiner Stelle Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und Gyps gebildet, welcher nach und nach ausgelaugt wurde. Auf ähnliche Weise hat sich auch der basisch phosphorsaure Kalk verhalten. —

Derselbe ist nämlich theils durch die freie Schwefelsäure, theils durch das Eisensalz in den Wässern decomponirt. —

Durch Umtausch der Bestandtheile bildet sich basisch phosphorsaures Eisenoxyd und Gyps, der vom Wasser fortgeführt wurde. —

Das Resultat der Einwirkung von Wasser, welches schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst enthält, auf Knochenerde, oder die anorganischen Theile der Knochen, ist Eisenoxydhydrat — und diese Substanzen sind gerade die unorganischen Bestandtheile in dem untersuchten Schädel, der Hauptsache nach. Digerirt man basisch phosphorsaure Kalkerde mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so entfärbt sich nach und nach die gelbe Flüssigkeit, und es schlägt sich phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd nieder, während die Flüssigkeit Gyps enthält.«

Backenzahn eines Mammut.
(Von Liedberg.)

	Schmelz.	Zahnsubstanz *).
Phosphorsaure Kalkerde .	63.97	57.00
Fluorcalcium . . .	4.54	3.20
Kohlensaure Kalkerde .	22.57	25.77
Phosphorsaure Talkerde .	Spur	2.55

*) Ich habe diese Notiz aus dem „Handbuch der theoret. Chemie von L. Gmelin“ B. II. Abth. II. pag. 1363. Ausg. 3, gezogen, da mir „Schweiger's Journal f. Chemie u. Physik“, die Originalstelle, nicht zugänglich war. Aber ich vermuthe einen Druckfehler. Vielleicht müsste es heissen: Thierische Substanz: 10.69.

	Schmelz.	Zahnsubstanz.
Thierische Substanz m. wenig Wasser	9.45	1.63
Thonerde, Eisen, Mangan	—	Spur
	100.53	90.15

Bergmann.

Zähne eines fossilen Bären.

Phosphorsaure Kalkerde	70
Kohlensaure Kalkerde	16
Thierische Substanz	14
	100

Lassaigne.

Zähne des Anoplotherium.

Phosphorsaurer Kalk	37
Fluorcalcium	15
Thonerde	10
Kieselerde	35
Eisen und Manganoxyd	3
	100

Lassaigne.

Wenn wir die Bestandtheile betrachten, die sich aus diesen Analysen älterer und neuerer Zeit, als den fossilen Knochen angehörig, oder wenigstens zum Theil in ihnen vorkommend, ergaben, bemerken wir sogleich, dass deren Hauptbestandtheil, der wenigstens nie vollkommen fehlt, die phosphorsaure Kalkerde ist.

Berzelius)* sagt schon in Bezug auf frische Knochen, dass die wahrscheinliche Zusammensetzung der Knochenerde $\dot{Ca}^2 \ddot{P} + \dot{Ca}^3 \ddot{P}$, sey, statt $= \dot{Ca}^6 \ddot{P}^3$, nämlich ein Doppelsatz von 1 Atom neutralem und 2 Atomen basischem Salz, »ähnlich gewissen auf gleiche Weise zusammengesetzten Silicaten, die so häufig als Mineralien vorkommen.«

---

*) Lehrbuch der Chemie v. Berzelius, B. IX. p. 543. Ausgabe IV.

Girardin und *Preisser* behaupten, wie ich oben bemerkte, dasselbe von den fossilen Knochen. Es sey aber diess, wie es wolle, so steht wenigstens fest, dass das phosphorsaure Salz, welches in den fossilen Knochen sowohl, als wie in denen der noch jetzt lebenden Thiere vorkommt, die procentische Zusammensetzung von 51.549 Kalkerde und 48.451 Phosphorsäure hat.

Auch die phosphorsaure Talkerde ist fast in allen fossilen Knochen gefunden worden, einige ältere Untersuchungen ausgenommen, und sie scheint ein so treuer Begleiter der Kalkerde im thierischen Organismus zu seyn, wie sie es im Mineralreiche ist.

Eben so fehlt fast selten oder nie die kohlensaure Kalkerde.

Aber das quantitative Verhältniss dieser drei Substanzen erleidet bei fossilen Knochen sehr verschiedene Modificationen, und es ist nicht wohl möglich, über diese Veränderungen mit einiger Sicherheit Aufschluss zu geben.

Bei einigen der vorstehenden, von mir ausgeführten Analysen ist die verschwundene organische Substanz so ziemlich durch den kohlensauren Kalk ersetzt. So ist diess bei den Knochen des *Elephas primigenius* und *Rhinoceros tichorhinus* von Klingenberg, des *Cervus megaceros* von Grafenrheinfeld, und dem Oberkiefer eines schweinartigen Thieres von Muggendorf der Fall.

Aber bei den Knochen aus der Höhle von Hermenetz hat sich die organische Substanz, gegen frische Knochen gerechnet, nur um wenige Procente vermindert, und dennoch ist die kohlensaure Kalkerde auf eine überraschende Weise vermehrt. Hier scheint die Vermehrung des kohlensauren Kalkes auf Kosten des phosphorsauren Kalkes vor sich gegangen zu seyn. Denn eine Abnahme der ganzen Knochensubstanz, Knorpel und Knochenerde zusammen genommen, und Eintreten des kohlensauren Kalkes an deren Stelle, fällt von selbst durch die Anwesenheit der organischen Substanz weg.

Bei den Knochen aus der Gailenreuther Höhle, die *Marchand* untersucht hat, ist bei Anal. I. die organische Substanz

fast gänzlich durch kohlensaure und schwefelsaure Kalkerde ersetzt, während bei II., den tiefer liegenden Knochen, bei derselben Menge von kohlensaurem Kalke sich weniger phosphorsaurer Kalk, aber jedenfalls die Hälfte der normalen Menge organischer Substanz vorfindet.

Es muss nun wohl angenommen werden, dass die Lagerstätte solcher umgewandelter Knochen die Umwandlung selbst bedingt, und es werden hier sowohl die umgebenden Gesteine und Erden, als auch die Einflüsse der mit Mineralsubstanzen geschwängerten Wasser und der mehr oder weniger gehinderte Zutritt der atmosphärischen Luft umändernd einwirken. Die Markkanäle und Gefässe der Knochen reichen nicht hin, um bei der bedeutenden Menge von kohlensaurem Kalke, die bisweilen in den fossilen Knochen angetroffen wird, solche durch blose Infiltration zu erklären, und man wird also, z. B. in den beiden vorliegenden Fällen, wo einmal die organische Substanz durch kohlensauren Kalk verdrängt ist, das andere Mal aber der phosphorsaure Kalk, annehmen müssen, dass ein Austausch der Substanzen stattgefunden hat.

Ob es möglich ist, dass Wasser, welches kohlensauren Kalk aufgelöst enthält, Knochenerde aufzulösen und zu entfernen vermag, weiss ich nicht; es scheint diess indess doch der Fall zu seyn, und ich habe einige Proben angestellt, die vielleicht theilweisen Aufschluss geben können, die aber längere Zeit bedürfen, ehe ein Resultat erzielt werden kann.

Mikroskopische Durchschnitte des Knochens von Rabenstein, der 51,8 pCt. kohlensauren Kalk enthielt, zeigten noch deutlich die Struktur des Knochens, aber die Knochenkörperchen schienen gegen die frischer Knochen grösser, und ihre durch den Schliff erhaltenen Ränder unregelmässig begränzt. Die radienartigen Verzweigungen derselben hatten scheinbar wohl den dreifachen Durchmesser, den jene frischer Knochen zeigen, und es war bei durchfallendem Lichte deutlich ersichtlich, dass sie von irgend einem dunkeln Körper vollkommen erfüllt waren. Die Markkanälchen waren ebenfalls mit dieser Substanz gefüllt, schienen mir aber nicht grösser als gewöhnlich. Wenn es erlaubt ist, sich des Ausdrucks zu bedienen, möchte ich sagen, dass Knochen-

körperchen sowohl als Markkanälchen wie mit der erwähnten Substanz injicirt erschienen, dass aber erstere bei diesem Vorgange mehr ausgedehnt worden seyen.

Aber es lagen auch noch nebenbei zwischen den Knochenkörperchen, und bisweilen mehrere derselben verdeckend, dunklere Flecke, die an manchen Stellen deutlich röhrenförmige Struktur erkennen liessen und ebenfalls nach verschiedenen Seiten hin radienförmig verzweigt erschienen. Die gegenseitigen Seitenverzweigungen der Markkanälchen scheinen mir diess nicht zu seyn, denn ich habe selbe bei allen Knochen, die ich untersuchte, nie in solcher Häufigkeit angetroffen, auch war, was bei andern Durchschnitten der Fall ist, keine Verbindung mit den Markkanälchen zu bemerken. Als die Durchschnitte mit verdünnter Säure behandelt wurden, entstand eine allgemeine Gasentwickelung, und ich habe durchaus nicht beobachten können, dass selbe mehr oder weniger von einem bestimmten Punkte ausgegangen wäre. Es wurden hierauf Durchschnitte mit mässig verdünnter Säure durch längere Zeit behandelt. Als ein Theil derselben verbrannt wurde, zeigten sich, selbst für die geringe Menge von angewendeter Substanz, nur unbedeutende Spur von Asche. Unter dem Mikroskope war an den Durchschnitten jetzt deutlich die röhrenförmige Schichtung der Knorpelsubstanz um die Markkanälchen zu bemerken. Die Knochenkörperchen waren scheinbar kleiner geworden, und ihre radienartigen Verzweigungen weniger in's Auge fallend. Die Markkanälchen erschienen theils leer, theils aber auch noch mit dunkler amorpher Substanz erfüllt. Die vorher erwähnten Flecke aber waren ebenfalls noch vorhanden, zeigten dieselben Verzweigungen und waren auch noch etwas dunkler gefärbt, als die jetzt vollkommen transparente übrige Knorpelsubstanz.

Da man nach von Anderen gemachten Beobachtungen nicht wohl annehmen kann, dass diese dunklen Flecke Gefässe seyen, die jetzt erst, wohl durch die Infiltration des kohlensauren Kalkes, sichtbar geworden, kann man solche nicht ohne Wahrscheinlichkeit für die Punkte halten, von welchen die Verbreitung desselben durch die Masse des Knochens stattgefunden hat, da wie gesagt die, wenn auch sicherlich mit vieler Substanz gefüllten,

Knochenkörperchen und Markkanälchen, doch nicht für die bedeutende Menge des im Knochen befindlichen kohlensauren Kalkes ausreichen. Aber ich will das nicht behaupten, sondern überhaupt blos anführen, wie und Was ich gesehen habe. —

Was für den Austausch oder die Infiltration des kohlensauren Kalkes gilt, kann wohl mit demselben Rechte auch auf den schwefelsauren Kalk angewendet werden. —

Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Oxydul, dann Mangan, die selten in ganz grossen Quantitäten in fossilen Knochen gefunden worden sind, erklären sich ebenfalls auf ähnliche Art, und das leicht, durch den Gehalt vieler Wasser an kohlensaurem Eisenoxydul und Kieselerde.

Mangan habe ich, wenn ich das ausgeschiedene Eisen untersuchte, stets in demselben gefunden, aber immer nur in geringer Menge, etwa zu 1 pCt. für die Menge des Eisens. Es gilt also hier dasselbe, was ich oben beim Eisengehalt frischer Knochen erwähnte, nur dass in fossilen Knochen meist mehr Eisen, als in frischen, mithin auch mehr Mangan gefunden wird.

Dass die Struktur der Knochen selbst, ihre Porosität und ihre mehr oder minder starke Compactheit, auf das Eindringen der vorerwähnten Substanzen nicht ohne Einfluss ist, versteht sich wohl von selbst. So sieht man, dass bei dem Zahne des *Rhinoceros tichorhinus* von Klingenberg der den Zahn durchsetzende Schmelz 0.24 pCt. Eisenoxyd und Thonerde hat, die Zahnsubstanz aber, die weicher und weniger fest, als der Schmelz ist, hat 5.63 pCt. und zugleich 5 pCt. kohlensaure Kalkerde mehr, als der Schmelz.

Die verschiedene Färbung des Schmelzes und der Glasur in dem Zahne von *Elephas primigenius* scheint auf dieselbe Vermuthung zu führen. Auch die, wenn gleich geringe Spur von organischer Substanz, aufgefunden in der Glasur des Haifischzahnes, während sie in der Zahnsubstanz vollkommen fehlte, scheint anzudeuten, dass die grössere Festigkeit der Glasur den äusseren Einflüssen länger zu widerstehen vermochte.

Aehnliches hat *Göppert*)* beobachtet, indem er fand, dass

*) Poggendorf's Annalen d. Physik u. Chemie, Reihe II. B. 8. p. 568.

Pflanzen, die mehr Gefässe als Zellgewebe besitzen, für seine künstlichen Versteinerungsversuche tauglicher waren. Die einzelnen Zellen widerstanden wohl dem Eindringen des Mediums, das imprägniren sollte besser, als die in gegenseitiger Verbindung stehenden Gefässe; wenn gleichwohl Gefäss und Zellen-Struktur nicht vollkommen auf Zahnsubstanz und Schmelz anzuwenden ist.

In Betreff des vermehrten Fluorgehaltes der fossilen Knochen, gegen den der Knochen lebender Thiere, ist es ziemlich schwierig einen haltbaren Grund aufzufinden, welcher mit dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft vollkommen und ungezwungen stimmte. Eine Irrung, hervorgegangen aus Nachlässigkeit im Arbeiten, ist nicht wohl denkbar, denn alle, und die ausgezeichnetsten Chemiker haben dieselbe Beobachtung gemacht. —

Das einzige, was sich noch mit einiger Sicherheit aufstellen lässt, ist, dass das Fluor zwar nicht in gleichen, aber doch in ähnlichem Verhältnisse zu, wie die organische Substanz abnimmt, oder mit andern Worten, dass je weiter die Zersetzung des Knochens, und speciell die der organischen Substanz vorgeschritten ist, desto mehr Fluor gefunden wird. Indessen ist auch diess nicht allgemein gültig, wie aus meinen eigenen Analysen der Knochen aus dem germanischen Grabe und jener aus dem Torfmoore erhellt, von welchen erstere nur wenig Fluor, letztere aber, obgleich noch ziemliche Menge organischer Substanz anwesend, doch 3.37 pCt. Fluor ergaben.

Es geht aber aus diesem hervor, dass nicht etwa die Knochen ausgestorbener Geschlechter mehr Fluor, als die der Thiere der Jetztzeit hatten.

Die oben erwähnten Knochen, die im Torfe aufgefunden wurden, gehörten mit aller Wahrscheinlichkeit noch jetzt lebenden Arten an, überdiess aber hat *Liebig**) in den Schädeln, die zu Pompeji ausgegraben wurden, bedeutende Mengen von Fluor

---

*) Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur u. Physiologie. p. 140.

gefunden. Glasgefässe, in welchen diese Knochen mit Schwefelsäure behandelt worden waren, wurden heftig angegriffen.

Es scheint also mithin das Fluor durch längeres Liegen und durch gewisse günstige Verhältnisse in die Knochen gekommen zu seyn.

Aber die Lagerstätten der fossilen Knochen werden wohl nicht unter diesen »gewissen günstigen Verhältnissen« verstanden werden dürfen.

Es sind mir keine Analysen von Gesteinen und Erdschichten bekannt, die fossile Knochen umgeben haben, und die diess beweisen, aber ich habe selbst schon früher die fossilen Knochen des Keuperdolomites von Schwebheim untersucht*), und eine ziemliche Menge Fluor in denselben gefunden, während sich in dem Dolomite keine Spur findet, wie ich ebenfalls nachgewiesen**) habe.

Als ich die schon mehrfach erwähnten zu Klingenberg gefundenen fossilen Knochen käuflich an mich brachte, wurde mir zugleich eine Quantität der Lehmerde mit übersendet, in welcher solche gefunden wurden, aber weder in dieser, noch in der im Innern der Röhrenknochen befindlichen, und öfters ziemlich fest anhaftenden Erde, habe ich je eine Spur von Fluor finden können.

Aber ich habe noch ausserdem früher eine ziemliche Anzahl von Gebirgsarten verschiedener Art analysirt***) und nie Spur von Fluor angetroffen, ausser wenn selbe durch vielfache, durch die ganze Masse des Gesteines zerstreute Knochenreste bedingt war, so z. B. bei der Knochenbreccie von *Banz*, bei welcher man bisweilen Spuren des fraglichen Stoffes findet.

Alle fossilen Knochen aber, welche in den Gesteinen, die vollkommen Fluorfrei sind, gefunden werden, enthalten selbst diesen Stoff.

Will man nun nicht in die doppelte chemische Ketzerei verfallen, entweder anzunehmen, dass das Fluor in den frischen Knochen sich in einem Zustande befinde, der uns gegenwärtig

*) Erdmann's Journal f. p. Chemie. B. 12. p. 166.
**) Ebendaselbst B. 19. p. 87.
***) Erdmann's u. Marchand's Journal f. p. Chemie. B. 26. p. 8.

noch unbekannt ist, und in welchem es durch die bisher angewendeten Reagentien nicht nachgewiesen werden kann, oder dass es gar erst frisch gebildet worden sey, so bleibt nichts anders übrig, als den, wenn gleich geringen Fluorgehalt mancher Quellen zu Hülfe zu nehmen, wobei man indess freilich wieder annehmen muss, dass der phosphorsaure Kalk der Knochen vorzugsweise geeignet ist, Fluor aufzunehmen, oder sich in Fluorcalcium umzusetzen; denn sonst müssten auch die Gebirgsschichten, die die Knochen umgeben, Fluor enthalten.

Der Fluorgehalt mancher Quellen wird vorzüglich durch den des Glimmers bedingt, wenn solche in glimmerhaltigen Gestein ihren Ursprung nehmen, oder überhaupt durch solches auf irgend eine Weise ihren Weg finden. Die höchst spärliche Verbreitung dieses Minerals in manchen Gegenden, das gänzliche Fehlen desselben in manchen Gebirgen, z. B. in unserem Muschelkalke, könnte hier freilich entgegengesetzt werden; doch werden Versuche, ob Wasser, das längere Zeit mit Glimmer in Berührung gewesen, den Fluorgehalt frischer Knochen vermehren kann, und vielleicht im Stande ist, Phosphorsäure aufzunehmen, nicht ohne Interesse seyn.

Ich habe in diesem Sinne bereits vor einiger Zeit Glimmer, Gyps, Flussspath, so wie in Betreff auf die Infiltration von kohlensaurem Kalke, wie ich schon oben erwähnte, auch solche Gesteine mit Wasssr und frischen Knochen in Berührung gebracht, und werde die Resultate, zu deren Erlangung man wohl längere Zeit bedarf, später bekannt machen.

Zu verschiedenen Malen habe ich im Vorhergehenden bei der Angabe der Analysen auch geringe Quantitäten von »Kalkseife« angegeben.

Es war in solchen Fällen beim Ausziehen der Knochen mit heissem Alkohol und Verdunsten desselben ein Rückstand erhalten worden, der, wenn so viel Material vorhanden war, um eine untersuchbare Quantität herstellen zu können, sich als Kalkseife verhielt, und ich glaube, indem ich mich auf das oben bei dem Knochen der Fettleiche Gesagte beziehe, auch die Bildung einer solchen Seife, so wie deren Nochvorhandenseyn im Knochen, während die Ammoniakseife schon entfernt ist, gerechtfertigt.

Um schlüsslich noch einmal auf die Struktur der fossilen Knochen zurück zu kommen, bemerke ich, dass es mir nicht möglich gewesen ist, bei Knochen, die wenig oder gar keine organische Substanz mehr besassen, so feine Durchschnitte und Anschliffe herzustellen, wie solches bei frischen Knochen geschehen ist. Denn selten oder nie erreichen fossile Knochen den hierzu nöthigen Grad von Cohärenz. Aber es konnten doch insofern Anschliffe zuwege gebracht werden, dass man auch an solchen Knochen, die vollkommen aus anorganischer Substanz bestanden, oder nur Spuren von organischer zeigten, deutlich die noch fortbestehende Struktur des Knochens beobachten konnte.

Die den Abbildungen beigegebene Erklärung gibt für einige solche Fälle die nöthigen Aufschlüsse.

Ueber die in den fossilen Knochen gefundene organische Substanz und ihr gegenseitiges Verhalten sowohl, als wie jenes zum Knochenknorpel frischer Knochen, ist bei diesem die Rede.

Organische

Substanz der Knochen.

Knochenknorpel. Glutin.

Schon im Vorhergehenden wurde erwähnt, dass man die organische Substanz der Knochen, den Knochenknorpel, erhält, wenn man Knochen mit öfters erneuter, verdünnter Salzsäure behandelt, bis alle Knochenerde entfernt ist, und hierauf durch sorgfältiges Waschen derselben von der Salzsäure befreit. Hat man hierzu Knochen verwendet, welche vorher mit Aether behandelt worden sind, so hat man jetzt die Knorpelsubstanz fast rein und nur noch mit einer gewissen Anzahl von Gefässen gemengt, welche sich übrigens auf mechanischem Wege nicht wohl von demselben trennen lassen.

Wird die so erhaltene Knorpelsubstanz anhaltend mit Wasser gekocht, so erhält man Leim oder Glutin, und die Gefässe bleiben zurück.

Durch längere und oft wiederholte Erneuung der Säure gelingt es einen Knorpel zu erhalten, der nur noch eine so geringe Menge Asche enthält, dass selbe bei Anwendung von einigen Grammen, beim Verbrennen kaum eine Spur Asche zurück lässt. Er enthält indess Schwefel. Auf diesen Schwegehalt komme ich weiter unten zurück.

Hat man dünne Lamellen der Knochen angewendet, so erhält man meistens beim Verbrennen des Knorpels gar keine Asche, da die Säure leichter eindringen und eben so die letz-

ten Antheile derselben, durch das Wasser leichter entfernt werden konnten.

Bei nicht ganz vollständigem Ausziehen mit Säure, erhält man meistens eine Asche, die Phosphorsäure, Spuren von Schwefelsäure und Kalkerde enthält. In diesem Falle hat sich ein Theil des Schwefels der Knorpelsubstanz während des Verbrennens in Schwefelsäure umgewandelt und mit der Kalkerde verbunden, denn löst man eine andere Parthie desselben Knorpels in Salzsäure, so findet man keine Schwefelsäure.

Bei Anwendung von grösseren Mengen von Knochenknorpel habe ich folgende procentische Aschenmengen gefunden:

Knochenknorpel vom menschlichen Femur: 0.3 pCt., vom Femur des Ochsen: 0.12 pCt. Vom Humerus des Schafes: 0.3 pCt. Vom Femur des Hundes; 0.1 pCt. Vom Humerus eines anderen Hundes: 0.27 pCt. Vom Femur einer Gans: 0.11 pCt. und von dem eines Schwanes: 0.07 pCt. —

Der Knochenknorpel stellt, so lange er noch feucht ist, eine weiche, durchscheinende, gelbliche Masse dar, welche leicht in dünne, für die mikroskopische Beobachtung taugliche Plättchen, vermittelst eines scharfen Messers gebracht werden kann.

Nach dem Trocknen wird er hart, unbiegsam, schrumpft zusammen und ist noch wenig durchscheinend.

Von der Struktur desselben habe ich schon oben gesprochen.

Es ist mir keine Elementaranalyse bekannt, welche mit Knochenknorpel wäre angestellt worden, ohne denselben vorher durch Kochen in Leim zu verwandeln. Ich habe daher einige Elementaranalysen des Knochenknorpels vorgenommen, welche ich anführen werde, nachdem ich einige Analysen von Leim angegeben habe, welche von Andern bekannt gemacht worden sind.

Gay Lussac und *Thenard* haben den Fischleim untersucht, für welchen sie folgende procentische Zusammensetzung fanden:

Kohlenstoff . .	47.881
Wasserstoff . .	7.914
Stickstoff . .	16.988
Sauerstoff . .	27.207
	100.000

*Mulder**) untersuchte die Gallerte von Hirschgeweih. Es wurde dasselbe durch zwei Stunden mit Wasser gekocht, die erhaltene Gallerte mit Alkohol ausgekocht und getrocknet. Er erhielt 5.406 pCt. Asche. Die procentische Zusammensetzung ergab:

	I. u. II.	III. u. IV.
Kohlenstoff	50.048	50.048
Wasserstoff	6.477	6.643
Stickstoff	18.350	18.388
Sauerstoff	25.125	24.921
	100.000	100.000

Mulder schlug mehrere Wege ein, das Atomgewicht zu bestimmen, erhielt aber die zuverlässigsten Resultate durch Verbrennung des gerbsauren Leimes. Er hat ferner Gallerte von Fischleim untersucht, indem Ichthyocolla mit Wasser eine halbe Stunde lang gekocht und die Gallerte auf dem Wasserbade eingedampft, und hierauf mit Alkohol ausgekocht und getrocknet wurde. Er erhielt:

Kohlenstoff	50.757
Wasserstoff	6.644
Stickstoff	18.313
Sauerstoff	24.286
	100.000

Beide Leimarten haben mithin dieselbe Zusammensetzung. Es ergiebt sich:

	Atome.	Berechnet.	
Kohlenstoff	37	2828.169	50.06
Wasserstoff	58	361.908	6.40
Stickstoff	12	1062.216	18.77
Sauerstoff	14	1400.000	24.77
		5652.293	100.00

Mulder fand ferner, dass die Gallerte sich verändert, wenn sie längere Zeit gekocht wird. Er analysirte Seidengallerte, deren Zusammensetzung mit jener der Hirschhorngallerte und

*) Poggendorf's Annalen. B. II. B. X. p. 279.

des Fischleimes stimmte, wenn erstere nicht zu lange gekocht wurde. I war eine Stunde lang mit Wasser gekocht worden, hierauf wurde die Auflösung im Wasserbade abgedampft, der Ueberrest nochmals mit Wasser ausgekocht, um das Eiweiss zu sondern, filtrirt, und dann durch Alkohol ausgezogen. II durch 2tägiges Kochen der Seide erhielt er eine Gallerte, die folgende procentische Zusammensetzung hatte:

Kohlenstoff . .	47.456	47.691
Wasserstoff . .	6.084	6.048
Stickstoff . .	16.321	16.321
Sauerstoff . .	30.139	29.940
	100.000	100.000

Mulder glaubt, dass für das Thierreich, und das zwar so wohl in den höheren, als auch in niederen Ordnungen, nur eine Art Gallerte anzunehmen sey, in Bezug nämlich auf die Elementarzusammensetzung, bemerkt aber, dass aber bei den niederen Thieren die Gallerte einige andere Eigenschaften habe. Namentlich gibt diese letztere beim Eindampfen eine weniger feste gallertartige Masse.

Scherer *) hat die leimgebenden Gewebe analysirt. Er wendete Fusssehnen von Kälber an. Es wurden dieselben von den umhüllenden Membranen befreit, eine kurze Zeit hindurch mit Wasser macerirt, dem etwas Salpeter zugesetzt war, dann mit reinem Wasser gewaschen und wiederholt mit Alkohol und Aether ausgekocht. Er erhielt von den so behandelten Sehnen 1.6 pCt. Asche.

Scherer verbrannte theils mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, theils mit chromsaurem Blei.

Es wurde so erhalten:

	Kupferoxyd.	Chromsaures Blei.
Kohlenstoff .	49.563	50.960
Wasserstoff .	7.148	7.188
Stickstoff .	18.470	18.320
Sauerstoff .	24.819	23.532
	100.000	100.00

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. B. XL. p. 46.

	Chromsaures Bei.	Kupferoxyd u. chlors. Kali.
Kohlenstoff .	50.774	50.773
Wasserstoff .	7.152	
Stickstoff .	18.320	
Sauerstoff .	23.754	
	100.000	

Auch die Sclerotica hat *Scherer* untersucht, und gefunden, dass sie dem leimgebenden Gewebe angehört, obgleich sie schwerlöslich in Wasser ist, und sich so den Chondrin ähnlich verhält. Es wurde dieselbe mit Alkohol und Aether ausgekocht, und 2 pCt. Asche erhalten. Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei bewerkstelligt, und ergab:

Kohlenstoff . .	50.995
Wasserstoff . .	7.075
Stickstoff . .	18.723
Sauerstoff . .	23.207
	100.000

Von der mit Aether und Alkohol behandelten, aber nicht mit Wasser ausgekochten Ichthyocolla erhielt ferner *Scherer* 0.5 pCt. Asche, und bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali:

	Chromsaures Blei.	Kupferoxyd u. chlors. Kali.
Kohlenstoff .	50.557	49.648
Wasserstoff .	6.903	
Stickstoff .	18.790	
Sauerstoff .	23.750	
	100.000	

Die von *Liebig* für das Protein aufgestellte empirische Formel C 48 H 72 N 12 O 14, zu Grunde gelegt, berechnet sich für das leimgebende Gewebe die Formel

C 48 H 82 N 15 O 18

und nach Procenten:

Kohlenstoff . .	50.207
Wasserstoff . .	7.001
Stickstoff . .	18.170
Sauerstoff . .	24.622
	100.000

Ich habe zur Elementaranalyse blos käuflich dargestellten Knochenknorpel verwendet, der, wurde er auch in grösserer Quantität verbrannt, entweder gar keine oder nur ganz geringe Spur von Asche gab.

Knochenknorpel vom Femur des Ochsen.

Der mittelst des Femurs fein geschabte Knorpel wurde mit Alkohol und Aether ausgezogen und bei + 130° R. getrocknet.

I. 0.386 gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0.[illegible] Kohlensäure und 0.[illegible] Wasser. 0.300, nach der Methode von Varrentrapp und Will mit Natron und Kalk verbrannt, gaben 0.[illegible] Platinsalmiak.

II. 0.301 gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0.546 Kohlensäure und 0.[illegible] Wasser. 0.333 gaben, mit Natron und Kalk verbrannt: 1.57[illegible] Platinsalmiak.

Dieses ergibt in Procenten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	50.[illegible]	50.[illegible]	50.130
Wasserstoff	7.[illegible]	7.[illegible]	7.073
Stickstoff	18.[illegible]	18.[illegible]	18.149
Sauerstoff	24.[illegible]	24.[illegible]	24.348
	100.000	100.000	100.000

Knochenknorpel der [illegible]

Ebenfalls mit Alkohol und Aether ausgezogen und bei + 130° R. getrocknet.

I. 0.355 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben: 0.[illegible] Kohlensäure und 0.[illegible] Wasser. [illegible] gaben mit Natron und Kalk verbrannt: 1.2[illegible] Platinsalmiak.

II. 0.38[illegible] mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben: 0.686 Kohlensäure und [illegible] Wasser. [illegible] mit Natron und Kalk verbrannt gaben: [illegible] Platinsalmiak.

Es ergibt sich hieraus:

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	50.[illegible]	50.[illegible]	50.1[illegible]
Wasserstoff	7.[illegible]	7.[illegible]	7.0[illegible]

	I.	II.	Mittel.
Stickstoff . . .	18.313	18.112	18.212
Sauerstoff . . .	24.235	24.007	24.239
	100.000	100.000	100.000

Knochenknorpel von Rippen des Flusskarpfen.

Wie der vorhergehende behandelt.

I. 0.273 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben: 0.499 Kohlensäure und 0.178 Wasser. 0.199 mit Natron und Kalk verbrannt gaben 0.580 Platinsalmiak.

II. 0.234 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben: 0.424 Kohlensäure und 0.152 Wasser. 0.271 mit Natron und Kalk verbrannt, gaben 0.783 Platinsalmiak.

Diess gibt für 100 Theile:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff . . .	50.541	50.102	50.321
Wasserstoff . . .	7.244	7.216	7.225
Stickstoff . . .	18.533	18.373	18.423
Sauerstoff . . .	23.682	24.309	24.001
	100.000	100.000	100.000

Die procentische Zusammensetzung dieser Knorpel stimmt mit den oben angegebenen Resultaten, und besonders mit den von *Scherer* erhaltenen, in Betreff des Wasserstoffgehaltes, so zusammen, dass man wohl annehmen darf, dass der procentische Gehalt des Knochenknorpels an Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w., derselbe ist, wie jener des Leimes.

Was den oben berührten Schwefelgehalt des Knochenknorpels betrifft, so erwähnt *Berzelius* desselben, indem er sagt*), dass das schwefelsaure Natron, welches nach dem Glühen von Knochen gefunden wird, vom Schwefelgehalte des Knorpels herrühre. Von den Beobachtern, die Elementaranalysen mit Glutin und Chondrin angestellt haben, hat *Mulder* den Schwefelgehalt des Chondrins mit 0.38 pCt. bestimmt.

Ich habe den Knochenknorpel verschiedener Thierarten und eben so menschlichen Knorpel, der so mit Säure behandelt

*) Lehrbuch der Chemie, B. IX. pag. 542.

war, dass einige Grammen, im Platintiegel verbrannt, keine wägbare Spur von Asche gaben, mit kohlensaurer Kalilösung und eben so mit kohlensaurem Kalke verbrannt, und dann jedesmal beim Auflösen des Rückstandes in Salzsäure Schwefelsäure gefunden. Es versteht sich wohl von selbst, dass die angewendete kohlensaure Kalkerde und das kohlensaure Kali vollkommen Schwefelsäure frei waren und vorher sorgfältig geprüft wurden. Löste ich Mengen desselben Knorpels in Salzsäure und andere in Salpetersäure, so liess sich in ersterer Lösung keine Schwefelsäure finden, wohl aber in der salpetersauren Lösung. Ich habe durch Digestion des bei + 100° R. getrockneten Knorpels dessen Schwefelgehalt zu bestimmen gesucht, indem alsdann mit Chlornatrium gefällt und der erhaltene schwefelsaure Baryt auf Schwefelsäure berechnet wurde.

Mit Hinweglassung einiger Versuche, die, da sie entweder so hohe oder im Gegentheile so niedrige Zahlen angaben, dass sie als fehlerhaft angenommen werden müssen, habe ich gefunden: 0.21, 0.24, 0.23, 0.21, 0.21, 0.21, 0.22, 0.20 pCt. Als Mittel hiefür berechnet sich = 0.216 pCt. Schwefel, also weniger, als *Mulder* für das Chondrin gefunden hat.

Es ist im gegenwärtigen Augenblicke nicht möglich zu erklären, wie aus dem Knochenknorpel und aus den Leim gebenden Substanzen überhaupt durch Kochen Leim entsteht. Es gehört dies unter die katalytischen Erscheinungen oder unter jene, die *Liebig* Metamorphosen im engeren Sinne des Wortes nennt. Die procentische Zusammensetzung des Knochenknorpels ist dieselbe, wie die des reinen Leims, welcher aus demselben dargestellt ist, aber der Leim hat jedenfalls ganz andere Eigenschaften, als der Knochenknorpel. Die Annahme, dass der Leim schon fertig gebildet in kleinen Zellen der Gewebe abgelagert sey, und also schon im Körper existire, dass diese Zellen aber durch das Kochen gelöst oder gesprengt würden, ist nicht statthaft. Solche Zellen müssen gegenwärtig durch das Mikroskop gefunden werden. Aber man hat z. B. namentlich nur den Knochen, so wie den Knochenknorpel, sehr genau mikroskopisch untersucht, der anderen leimgebenden Gewebe nicht zu gedenken, und hat auf keinerlei Weise solche Zellen

gefunden. Es ist die ganze Masse des Knorpels, die in Leim verwandelt wird.

Marchand hat feine Durchschnitte von Knochen bei verschiedenen Vergrösserungen mit den vorzüglichsten Reagentien auf Leim behandelt, hat aber durchaus keinen Leim gefunden.

Es findet eben so wenig weder eine Wasseraufnahme, noch ein Hinzutreten von Sauerstoff statt.

Chevreul hat gefunden, dass eine genau gewogene Menge leimgebenden Gewebes so viel wiegt, als der daraus bereitete Leim und die Substanzen des Gewebes, die sich nicht durch Kochen gelöst haben, zusammen genommen. Er erhielt aus 200 Gramm: Sehnen, eben so viel Leim.

Scherer hat für die Sehnen ganz dieselbe Zusammensetzung, wie für den Leim gefunden, und dasselbe habe ich bei dem Knochenknorpel gefunden. Auch *Marchand* hat das leimgebende Gewebe, wie den Leim selbst, zusammengesetzt gefunden. —

Der Knochenknorpel also und die leimgebenden Gewebe haben bei ihrer Umwandlung in Leim weder irgend einen Bestandtheil aufgenommen, noch ist einer hinzugetreten, und es ist mithin der Leim als eine isomerische Modification des Knochenknorpels oder der leimgebenden Gewebe überhaupt anzusehen.

Berthollet kochte Fleisch so lange, bis sich kein Leim mehr ausziehen liess, und setzte dann dasselbe in einem eingeschlossenen Raume der Fäulniss aus. Es entwickelte sich Kohlensäure. Als nach einiger Zeit wieder gekocht wurde, erhielt er wieder Leim. Man hat hieraus geschlossen, dass der Leim ein Zersetzungsmittel thierischer Stoffe durch das Kochen sey.

Marchand bemerkt bei dieser Gelegenheit*), dass hiernach auch andere thierische Gewebe, wenn man sie der Fäulniss überliesse, Leim geben würden. Aber diess findet nicht statt, und als *Marchand* den Versuch *Berthollet's* wiederholte, fand er zwar das Fleisch, welches eine Zeit hindurch gefault hatte, löslicher, allein er fand keinen Leim in der Lösung.

Es ist bekannt, dass Knochen, die lange Zeit vergraben waren, noch organische Substanz haben; so hatten die Knochen

*) Lehrbuch der phys. Chemie von Marchand, B. I. pag. 113.

von *Robert I.*, der 1350 gestorben ist, als man den bleiernen Sarg öffnete, in welchem sie verwahrt wurden, sich alle erhalten, während die Weichtheile gänzlich verschwunden waren, und man fand noch Knorpelsubstanz in ihnen.

In einem Armknochen, aus einem alten angelsächsischen Grabe, fand *Hatschett* ganz unveränderten Knorpel. Endlich zeigen die Analysen, die mit fossilen Knochen angestellt worden sind, dass dieselben, stets mehr oder weniger organische Substanz haben,*) und dieser Wechsel in der Menge der organischen Substanz ist wohl ohne Zweifel durch die örtlichen Verhältnisse der Lagerstätte der Knochen bedingt. —

Ich habe indessen bei Untersuchung der organischen Substanz von fossilen Knochen, und von solchen, die unter verschiedenen Verhältnissen längere Zeit unter der Erde gelegen hatten, eine Erfahrung gemacht, die mir sehr interessant erschien.

Ich habe nämlich gefunden, dass die Leimbildung bei solchen Knochen bereits schon begonnen hat. Ich werde sogleich angeben, wie ich diesen Satz zu vertheidigen gedenke, welchen man wahrscheinlich eigenthümlich finden wird.

Sowohl zum Behufe der Elementaranalyse, als auch für einige Reactions-Versuche, die ich unten anführen werde, stellte ich eine ziemliche Anzahl von Knochenknorpel dar, vermittelst der schon öfter angegebenen Methode, durch Ausziehen mit sehr verdünnter Salzsäure. Nach dem Auswaschen dieser Knorpel wurden sie mittelst eines reinen Tuches ausgepresst, und in Porzellan-Schalen zum Trocknen hingestellt, in einen Raum, der etwa bis + 30° R. hatte. Es waren die so dargestellten Kno-

*) Wenn man diess bedenkt, so drängt sich unwillkürlich wieder die Idee auf, dass eine chemische Verbindung zwischen Knorpelsubstanz und Knochenerde stattfinden müsse, durch welche der Knorpel vor der Verwesung geschützt wird, indem man nirgends noch fossilen permanenten Knorpel gefunden hat. Dass aber der Glutin gebende Knorpel und der Chondrin gebende, eine so grosse Verschiedenheit in ihrem Verhalten gegen athmosphärische Einflüsse besitzen sollten, ist nur schwer denkbar.

chenknorpel nach dem Trocknen hart, unbiegsam, und sichtlich gegen ihr früheres Volumen zusammengeschrumpft.

Ein ganz anderes Verhalten zeigte aber der Knochenknorpel einiger fossilen Knochen. Da sich dieses am auffallendsten bei den Knochen von *Ursus spelaeus* zeigte, die ich von H. *Zipser* aus Neusohl erhielt, und da viele dieser Knochen auch in andere Hände übergegangen sind, und man mithin leicht die Richtigkeit meiner Angaben prüfen kann, so will ich die an diesen wahrgenommenen Erscheinungen beschreiben. Der hinlänglich mit Säure ausgezogene und gewaschene Knochenknorpel*) stellte nämlich, als er nach einigen Stunden aus dem Trockenofen genommen wurde, eine vollkommene Leimmasse dar, die fest am Porzellan-Gefässe haftete, und nicht von demselben entfernt werden konnte. Er war in dem wenigen, ihm noch anhängenden Wasser, bei der geringen Temperatur von + 30° R. zerflossen und war nach Verdunstung des Wassers als eingetrockneter Leim zurückgeblieben. Es war die Substanz dunkelbraun, käuflichem Leim gleich, und als sie in der Kälte wieder mit Wasser übergossen wurde, quoll sie auf und gab eine zitternde Gallerte. Man konnte, wurde diese gekocht, binnen wenigen Minuten vollkommen guten Leim erhalten, mit dem ich in der That Holzstücke zusammen leimte, die ganz gut hielten.

Man kann also in diesem Falle nicht allein sagen, dass die Leimbildung im Knochen auch ohne Einwirkung des kochenden Wassers, schon begonnen habe, sondern sie scheint hier schon fast vollendet gewesen zu seyn.

Knochenknorpel von Knochen aus einem Torfmoore, stellte nach dem Trocknen eine Substanz dar, die nicht so hart, als der Knochenknorpel frischer Knochen war, und sich ziemlich

*) Es bedurften diese Knochen keiner längeren Zeit zur Befreiung von der Kalkerde, als frische, und waren weder länger mit der verdünnten Säure, noch mit dem Wasser in Berührung, als jene. Wendet man keine zu grossen Knochenstücke an, und wechselt Säure und später das Wasser öfters, so ist die ganze Operation in 8 bis 10 Tagen beendet.

leicht zerbrechen liess. Durch etwa eine Viertelstunde fortgesetztes Kochen wurde der Knorpel in eine Leimlösung verwandelt, die alle Reactionen auf Leim, die später beschrieben werden, zeigte, und nach dem Filtriren und Eindampfen im Wasserbade eine bräunliche Substanz darstellte, ganz ähnlich der, die man erhält, wenn man Knochenknorpel durch mehrere Stunden kocht. Es war ein Theil des Knorpels in Gestalt eines zähen, fadenziehenden Coagulums zurückgeblieben, welches klebrig war, und nur schwierig sich vollkommen in erneutem Wasser und bei lange anhaltendem Kochen löste. Diese Substanz war ganz ähnlich den Klumpen, die man erhält, wenn man käuflichen Leim oft kocht und dann wieder erkalten lässt. Er verliert dann auch zum grossen Theil seine Auflöslichkeit in kochendem Wasser, und stellt eine klebrige fadenziehende Masse dar.

Ebenfalls ziemlich schnell löste sich der Knorpel von einer ägyptischen Mumie und gab vollkommen guten Leim, binnen einer Zeit, in welcher Knorpel frischer Knochen kaum angefangen hatten sich zu lösen.

Die fossilen Knochen von Klingenberg, deren Analyse oben angeführt, gaben bei der Behandlung mit verdünnter Säure keine eigentliche Knorpelsubstanz, sondern blos eine schwärzliche Masse, die mit erdigen Theilen des Knochens im Gefässe zu Boden fielen. Diese erdigen Theile, die Kieselerde des Knochens und die phosphorsaure Kalkerde, erschienen schwer löslich in der verdünnten Säure, sie aber mechanisch von den kleinen Flecken der Knorpelsubstanz zu trennen, selbst durch Schlämmen, war nicht möglich. Es wurde daher nach einiger Zeit filtrirt, gewaschen und getrocknet, worauf eine dunkelgraue, fest zusammengebackene Masse erhalten wurde, die sich nur äusserst schwierig weiss brannte. Wurde diese Substanz nach dem Trocknen zerrieben, einige Minuten gekocht und nach dem Filtriren im Wasserbade eingedampft, so wurde wieder Leim erhalten.

Knochen aus einem altgermanischen Grabhügel gaben einen festen Knochenknorpel, der sich von dem frischer Knochen in Nichts unterschied.

Knochenknorpel von Knochen, die aus alten Gräbern eines Kirchhofes genommen waren, und welche wahrscheinlich über 100 Jahre alt waren, verhielt sich wie der vorhergehende.

Die Erscheinung Leim schon fertig gebildet zu haben, oder wenigstens einen Knochenknorpel zu besitzen, der in wenigen Minuten Leim gibt, während der Knochenknorpel frischer Knochen eine bedeutend längere*) Zeit bedarf, um sich vollständig zu lösen, kömmt also nur sehr alten Knochen zu. Am meisten zeigten dieselbe, die Knochen aus der Hermenetzer Knochenhöhle bei Neusohl, sodann die des Torfmoors. Aber der grössten Wahrscheinlichkeit nach erreichten diese Knochen in sehr verschiedenen Verhältnissen ihr jetziges Alter, indem erstere wohl sehr lange Zeit hindurch trocken gelegen hatten, während die letzteren jedenfalls, wenn nicht immer, doch wenigstens die längste Zeit mit Wasser oder feuchtem Moorboden bedeckt waren.

Es scheint also die Metamorphose weniger durch die Lagerungsverhältnisse, als lediglich durch die Länge der Zeit bedingt worden zu seyn. Das Wie aber ist so wenig erklärt, als die Verwandlung des Knochenknorpels in Glutin durch Kochen.

Ich habe den Leim oder die Substanz, welche ich erhielt, als ich die mit Säure ausgezogenen fossilen Knochen bei + 100° R. trocknete, der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0.324 gaben 0.590 Kohlensäure und 0.207 Wasser. 0.308 gaben 0.880 Platinsalmiak.

II. 0.274 gaben 0.500 Kohlensäure und 0.176 Wasser. 0.231 gaben Platinsalmiak 0.659.

Diess entspricht für 100 Theile:

*) Um sich nämlich so zu lösen, dass blos die Gefässe des Knochens zurückbleiben. Kocht man Knochenknorpel nur etwa 15 Minuten, so ist Glutin nachweisbar durch Reagentien in dem Wasser, mit welchem er gekocht wurde. Aber der Knorpel selbst zeigt keine bemerkbare Veränderung. Aber der Knorpel, der hier in Rede stehende fossiler Knochen, löste sich schnell zu Leim, oder gab wenigstens eine zähe fadenziehende Masse.

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff . .	50.352	50.450	50.401
Wasserstoff . .	7.098	7.133	7.110
Stickstoff . . .	18.168	18.141	18.154
Sauerstoff . .	24.382	24.276	24.335
	100.000	100.000	100.000

Es enthielt dieses Glutin eine unwägbare Menge von Asche. Aber deutlich nachweisbare Spuren von Schwefel habe ich in diesem, so wie in allem Glutin gefunden, welches ich aus Knochenknorpel bereitet habe. Ich habe indessen diesen Schwefelgehalt bei der Analyse nicht berücksichtigt, und eben so oben nicht bei der Analyse der Knochenknorpel. Es ist vielleicht deshalb der Kohlenstoffgehalt um etwas zu hoch ausgefallen.

Im Uebrigen stimmt die procentische Zusammensetzung mit jener des Glutins so überein, dass es ersichtlich, dass der fragliche Stoff wirklich Glutin ist.

Verhalten des Glutins gegen Reagentien.

Wenn man künstlich dargestellten Knochenknorpel oder leimgebende Gewebe einige Zeit hindurch mit Wasser kocht, so erhält man eine Lösung, die, hat man nicht zu wenig Wasser angewendet, meist gut durch's Filter geht und auch gewöhnlich hell ist. Bisweilen trübt sich selbe beim Erkalten und lässt sich dann schwieriger filtriren. Wiederholt man aber diese Operation, so erhält man doch meistens eine Lösung, die so weit klar ist, dass sie mit Reagentien geprüft werden kann. Da man einige Reagentien kennt, welche entschieden auf Chondrin einwirken, während sie eine Glutinlösung unverändert lassen, und solche mithin ein Mittel abgeben, beide in zweifelhaften Fällen zu unterscheiden, sind solche Reactionsversuche nicht ohne Nutzen. Ich will die vorzüglichsten dieser Reactionen angeben.

Alaunlösung lässt die Leimlösung unverändert. Wird die Leimlösung zuvor mit so viel Alkali versetzt, dass sich ein beständiger Niederschlag zu bilden anfängt, so wird der Leim ebenfalls nicht gefällt. Aber bei Zusatz von Alkali

fällt der Leim in Verbindung von basisch schwefelsaurer Thonerde nieder *).

Neutrales schwefelsaures Eisen fällt nicht. Aber der Leim wird als ein rothes Coagulum mitgefällt, wenn Ammoniak zugesetzt wird.

Quecksilberchlorid bewirkt eine schnell vorübergehende Trübung; bei Zusatz von mehr Fällungsmittel fällt das Glutin in Gestalt eines weissen zusammenhängenden Coagulums *(Berzelius)*. Nach *Simon* **) wird ebenfalls Fällung erhalten, so auch nach *Lehmann* ***).

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt *(Berzelius)*, trübt wenig, fällt gar nicht *(Lehmann, Simon)*.

Chlorzinn fällt nach *Berzelius*.

Silber und Goldsalze fällen nach *Berzelius* nicht, aber unter Mitwirkung des Sonnenlichts wird nach einiger Zeit Metall reducirt.

Ich habe bei allen Glutinlösungen aus Knochenknorpel eine ziemlich bedeutende, einige Augenblicke nach dem Zusatze entstehende gelbe Trübung durch Chlorgold erhalten, die im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht löslich war.

Salpetersaures Silber färbte die Probe nach einiger Zeit roth.

Schwefelsaures Platinoxyd bringt einen voluminösen braunen Niederschlag in allen Glutinlösungen hervor, der nach *Edmund Dary* besteht aus:

Platinoxyd .	56.11
Schwefelsäure	20.02
Leim und Wasser	28.37
	104.50

Bromwasser, Jodtinctur fällen stark *(Simon, Lehmann)*.

Kreosot bewirkt eine milchige Trübung *(Simon, Lehmann)*.

Chlorwasser fällt reichlich. *(Lehmann, Simon.)*

---

*) Lehrbuch der Chemie v. Berzelius. B. IX. pag. 801. IV.

**) Medicinisch-analytische Chemie v. Simon. B. I. pag. III.

***) Lehrbuch der phys. Chemie von Lehmann. B. I. pag. 223.

Gerbsäure und Gallusdecoct fällen sehr stark, und es scheint sich die Gerbsäure in mehreren Verhältnissen mit dem Glutin verbinden zu können. Nach *H. Dary* auf 100 Leim 85.2 Gerbsäure; *Schiebel* auf 100 Leim 88.9 Gerbsäure. Aber er erhielt verschieden zusammengesetzte Niederschläge, wenn er Leim und Gerbsäure in verschiedener Concentration verwendete. Bei Anwendung von viel Gerbsäure erhielt er auf Leim 118.5 Gerbsäure. Bei Anwendung von überschüssigem Leim nur 59.25 Gerbsäure auf 100 Leim.

Bostock fand für 100 Leim 66.6 Gerbsäure.

Mulder *) hat die Verbindungen des Leims mit der Gerbsäure am sorgfältigsten studirt. Er wendete Fischleim an, und Gerbsäure, die nach der Vorschrift von *Pelouze* bereitet war.

Bei Anwendung von überschüssiger Gerbsäure und getrocknet bei + 130° C. erhielt er:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff .	52.34	13	52.24
Wasserstoff .	4.83	34	4.68
Stickstoff .	7.84	4	7.80
Sauerstoff .	34.99	16	35.28
	100.00		100.00

Das Atomgewicht dieser Verbindung ist 4535.77.

Bei Ueberschuss von Leim wurde erhalten:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff .	51.93	75	51.91
Wasserstoff .	5.05	88	4.97
Stickstoff .	9.63	12	9.62
Sauerstoff .	33.38	37	33.50
	100.00		100.00

Atomgewicht: 11044.09.

Auch die Verbindung des Chlors mit dem Leime hat *Mulder* untersucht **). Sie wurde bereitet, indem Chlorgas durch eine Leimlösung geleitet wurde. Es überzieht sich jede Gasblase mit einer weissen Substanz, auf dem Boden des Gefässes häuft

*) Bulletin des sciences en Nèerland, 1839. Livr. I. p. 23.

**) Bulletin des sciences en Nèerland, 1839. Livr. II. p. 152.

sich eine gallertartige halbdurchsichtige Masse an, und auf der Oberfläche bildet sich eine weisse zusammenhängende Schaumdecke. Diese kann nicht bei 100° C. getrocknet werden, ohne zu schmelzen, und eine braune Farbe anzunehmen und chlorige Säure abzugeben.

Hat man aber eine Zeit hindurch bei 30 — 40° getrocknet, so kann dann die Substanz bei 100° von Wasser befreit werden.

Die feuchte Substanz enthält 1 Atom Leim und 1 Atom chloriger Säure, oder Leim 72.6 pCt. und chlorige Säure 27.4.

Die trockene Substanz enthält 4 Atome Leim auf 1 Atom Säure. Der gallertige Niederschlag besteht aus 2 Atomen Säure und 3 Atomen Leim.

Mulder hat noch andere Verbindungen des Leims mit der chlorigen Säure angestellt und hat überhaupt nachgewiesen, dass Leim durch Chlor nicht zersetzt wird, sondern dass sich das Wasser zerlegt, wodurch chlorige Säure gebildet wird, die sich mit dem Leime verbindet, aber zugleich auch Salzsäure, welche einen Theil des Leimes aufgelöst erhält.

Den oben erwähnten Schaum, zuerst bei 30 — 40° und dann bei 100° getrocknet, hat *Mulder* analysirt. Die Verbindung ist weiss, leicht zu pulvern und unlöslich im Wasser.

Es wurde erhalten:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Kohlenstoff	46.66	46.25	52	46.52
Wasserstoff	5.90	5.81	80	5.84
Stickstoff	15.59		16	15.54
Sauerstoff	23.37		20	23.41
Chlorige Säure	8.48	8.47	1	8.69

Atomgewicht: 8544.26. Man kann also für den Schaum setzen: $_4 (C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Cl_2 O_3$.

Die meisten Metallsalze, ausser den angeführten, fällen die Leimlösung nicht, so die Kupfer- und Bleisalze.

Kaliumeisencyanür bringt ebenfalls in der Glutinlösung keine Trübung hervor, auch nicht, wenn dieselbe angesäuert worden ist.

Jodkalium und Bromkalium lassen die Glutinlösung ebenfalls unverändert.

Kali und Ammoniak bewirken nach *Simon* eine geringe Trübung. Ich habe diess bei den Glutinlösungen aus Knochenknorpel nicht gefunden, weder bei Zusatz von sehr wenigem Alkali, noch bei Ueberschuss; aber ich fand, dass sich die bisweilen etwas trüben Lösungen klärten.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure geben Trübungen, wenn sehr wenige und verdünnte Säure zugesetzt wird; bei Zusatz von wenig mehr Säure verschwindet sogleich der Niederschlag wieder, und selbst vorher etwas trübe Lösungen klären sich.

Essigsäure und Kleesäure verhalten sich wie die vorher angeführten Säuren. Jedoch hat *Simon* bei aus von Sternum bereiteter Leimlösung eine nicht wieder verschwindende Trübung erhalten. Es war aber wohl hier ein geringer Antheil von Chondrin anwesend, was *Simon* selbst bemerkt.

Durch Kleesäure habe ich nie eine Trübung in den Knochenknorpel-Lösungen erhalten, wenn der Knorpel vorher sorgfältig von aller Kalkerde befreit war.

Kohlenstickstoffsäure fällt mit gelber Farbe. *(Simon.)*

Alkohol schlägt das Glutin in weissen zusammenhängenden Flocken nieder, die in Wasser wieder löslich sind, und es gibt in vielen Fällen diess ein gutes Reinigungsmittel für diesen Körper ab.

Chondrin.

Es ist im Vorhergehenden schon mehrmals des Chondrins, des Knorpelleims erwähnt worden. Da es hier besonders darauf ankömmt, zu erfahren, ob die Knochenknorpel aller Thier-Ordnungen vollständig die Eigenschaften zeigen, die dem Glutin zukommen, wie sich die von jungen Thieren, und wie jene von pathologischen Knochen verhalten, will ich die schon bekannten Eigenschaften des Chondrins kurz zusammenstellen und dann zu den Versuchen übergehen, die ich mit Glutin, mit Chondrin und mit den Substanzen anstellte, von welchen ich zu erfahren wünschte, ob sie Glutin oder Chondrin geben.

J. Müller fand, dass die Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfes, der Luftröhren, die Gelenkknorpel und die Cornea, so auch die Knochen vor der Ossification einen Leim geben, der im Wesentlichen von jenem unterschieden ist, welchen man von den andern leimgebenden Geweben und vom Knochenknorpel erhält. Er fand diese Substanz zuerst in einer pathologischen Knochengeschwulst *) von knorpeligem, weichem Inhalte, in der blasig aufgetriebenen Rinde des Knochens, und nannte sie Knorpelleim oder Chondrin.

Man erhält das Chondrin, wie das Glutin, durch Kochen aus diesen Knorpeln, nur ist es erforderlich, um dieselben vollkommen in Chondrin umzuändern, dass längere Zeit gekocht wird, als bei der Darstellung von Glutin. Eingetrocknet erscheint es als eine durchsichtige, glänzende und hornartige Substanz, die meistens aber farbloser, als eine eben so behandelte Glutinlösung ist.

Das Chondrin wurde von *Mulder* **) und von *Scherer* ***) der Elementaranalyse unterworfen, wobei *Mulder* das bereits dargestellte Chondrin, *Scherer* aber die Chondrin gebenden Gewebe untersuchte.

Das von *Mulder* untersuchte Chondrin wurde aus menschlichen Rippenknorpeln, durch 18stündiges ununterbrochenes Sieden mit destillirtem Wasser bereitet. Die Abkochung wurde im Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Wasser behandelt, und die Abkochung von Neuem abgedampft, die zurückbleibende Gallerte wurde mit siedendem Alkohol behandelt und bei 120° C. getrocknet.

Mulder hat, wie ich schon oben bemerkte, Schwefel im Chondrin gefunden, jedoch keinen Phosphor. Da sich durch den Schwefelgehalt scheinbar der Kohlenstoffgehalt etwas erhöht, indem die bei der Verbrennung entstandene schwefelige Säure im Kaliapparate aufgefangen wird, mengte er die Substanz mit frisch geglühtem Bleioxyde und hierauf erst mit Kupferoxyd.

*) Poggendorf's Annalen. Bd. II. B. VIII. p. 304.

**) Journal f. p. Chemie v. Erdmann. B. XV. pag. 190.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie v. Liebig u. Wöhler. B. XL. pag. 49.

Mulder fand im Chondrin 6.33 pCt. Asche und 0.38 pCt. Schwefel. Die procentische Zusammensetzung gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff .	49.96	320	49.93
Wasserstoff .	6.63	520	6.61
Stickstoff .	14.44	80	14.47
Sauerstoff .	28.59	140	28.58
Schwefel .	0.38	1	0.41
	100.00		100.00

Eine Verbindung mit Gerbstoff konnte *Mulder* nicht darstellen, aber wohl eine solche mit schwefelsaurem Eisenoxyd, indem er eine wässerige Auflösung von Chondrin mit neutralem schwefelsaurem Eisen versetzte. Es fiel ein Niederschlag, der gewaschen und bei 120° C. getrocknet wurde.

Er enthielt:

Eisenoxyd .	6.81
Schwefelsäure .	5.60
Chondrin .	87.59
	100.00

Scherer untersuchte die Rippenknorpel von Kälbern und die Cornea. Er verbrannte I. mit Kupferoxyd, II. mit chromsaurem Blei, und III. mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali. Es wurden die Knorpel durch Schaben mit dem Messer verkleinert, mit schwacher Salpeterlösung, zur Ausziehung von etwaigem Eiweiss, digerirt und hierauf mit Alkohol und Aether ausgekocht.

Scherer fand:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	49.496	50.895	49.192
Wasserstoff . . .	7.133	6.962	—
Stickstoff . . .	14.908	14.908	—
Sauerstoff . . .	28.463	27.235	—
	100.000	100.000	

Für die Rippenknorpel erhielt er 6.6 pCt. Asche.

Für die Cornea erhielt *Scherer*, indem er I. mit Kupferoxyd und II. mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannte:

	I.	II.
Kohlenstoff . .	49.522	50.032
Wasserstoff . .	7.097	—
Stickstoff . .	14.399	—
Sauerstoff . .	28.982	—
	100.000	

Mit Zugrundelegung der Formel des Proteins: C_{48} H_{72} N_{12} O_{14} berechnet sich hieraus die empirische Formel: C_{48} H_{80} N_{12} O_{20} und in Procenten ergibt sich:

Kohlenstoff . .	50.745
Wasserstoff . .	6.904
Stickstoff . .	14.692
Sauerstoff . .	27.659
	100.000

Das Verhalten des Chondrins gegen Reagentien ist bestimmt verschieden gegen jenes des Glutins.

Chlor, Alkohol, Quecksilberoxyd fällen dasselbe, wie das Glutin auch, aber es wird auch niedergeschlagen von Alaun, schwefelsaurer Thonerde, Essigsäure, essigsaurem Blei und schwefelsaurem Eisenoxyd.

Alaun und schwefelsaure Thonerde fällen das Chondrin schon in äussert geringer Quantität aus. Die Niederschläge sind im Wasser nicht löslich, aber sie lösen sich im Zusatz von mehr Fällungsmittel.

Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag ist hingegen in einem Ueberschuss der Säure nicht löslich. Alle diese Niederschläge werden aber gelöst von essigsaurem Kali, Natron und Kochsalz.

Salzsäure verhält sich gegen das Chondrin, wie gegen Glutin. Sehr wenig fällt, mehr löst wieder.

Kaliumeisencyanür fällt weder die neutrale, noch die saure Lösung des Chondrins.

Platinchlorid trübt, salpetersaures Silber aber kaum *(J. Müller)*.

Diese Angaben sind von *Simon* vollkommen bestätigt worden. Er fand, dass Salzsäure, Schwefelsäure, Salpeter-

säure und Phosphorsäure das Chondrin fällen, wenn man wenig Säure anwendet, aber, wie beim Glutin, in geringem Ueberschusse schon wieder den entstandenen Niederschlag auflösen.

Quecksilberchlorid fällt erst nach einiger Zeit.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt, aber im Ueberschuss der Fällungsmittel löst sich der Niederschlag wieder.

Salpetersaures Silber verhält sich ähnlich.

Chromsaures Kali trübt, wenn Salzsäure zu der Probe gesetzt wird.

Chlorwasser und Bromwasser fällen, Jodtinctur hingegen nicht.

Kreosot bewirkt eine milchige Trübung, die Probe gelatinirt nach 12 Stunden.

Gallustinctur bewirkt eine starke gelbe Trübung.

Alkohol fällt und verhält sich gegen Chondrin, wie gegen Glutin.

*Vogel**) fand ebenfalls, dass fast alle anorganische Säuren, und eben so viele organische, Niederschläge geben, die in geringem Ueberschusse der Fällungsmittel wieder löslich sind. Als *Vogel* Kohlensäure in eine verdünnte Chondrinlösung leitete, erhielt er einen starken, fein zertheilten Niederschlag. Es löste sich derselbe nicht in Salzsäure, verschwand aber sogleich bei einem geringen Zusatz von Ammoniak. Er konnte durch Kohlensäure alles Chondrin aus der Auflösung fällen und fand, dass in überschüssiger Kohlensäure der erhaltene Niederschlag unlöslich war.

Durch Erwärmen, und eben so nach längerer Zeit ohne äussere Einwirkung, zerfliesst der Niederschlag, und die Flüssigkeit wird durch Kohlensäure auf's Neue gefällt. Verdünnte Säure entwickeln Gasblasen aus dem Niederschlage, und es bleibt Chondrin in der Flüssigkeit. Es scheint mithin diese durch Kohlensäure entstandene Fällung eine Verbindung des

---

*) Journal f. p. Chemie. B. XXI. pag. 426.

Chondrins mit Kohlensäure zu seyn, die aber ihrer leichten Zersetzbarkeit halber schwer zu analysiren seyn wird *).

Während die Niederschläge, die durch die meisten anorganischen Säuren erzeugt werden, in geringem Ueberschusse wieder aufgelöst werden, fand *Vogel*, dass diess bei dem durch Arseniksäure erzeugten Niederschlage nicht der Fall ist.

Eben so fand er, dass durch Kleesäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Honigsteinsäure und Traubensäure Niederschläge, unlöslich im Ueberschusse des Fällungsmittels, erzeugt werden.

Als *Vogel* Knorpel 24 Stunden hindurch mit verdünnter Salzsäure von 4° B. digerirte und dieselbe hierauf sorgfältig wusch, erhielt er durch Kochen aus diesen Knorpeln eine Gallerte, die sich von Glutin und Chondrin unterschied, und es verhielt sich dieselbe gegen alle Reagentien, die sonst auf Chondrin wirkten, indifferent **)

J. Müller ***) glaubte anfänglich, dass der Unterschied zwischen Glutin und Chondrin durch den Gehalt an phosphorsaurer Kalkerde bedingt seyn dürfte, der sich mit dem Glutin verbunden findet, indem sich die Eigenschaften des Chondrins, zur Zeit der Ossification, durch die Verbindung mit der Kalkerde in die des Glutins umwandeln würden. Dieser Gelehrte versuchte Chondrin mit phosphorsaurer Kalkerde zu verbinden, indem er eine Chondrinlösung mit saurer phosphorsaurer Kalkerde versetzte und die Säure mit kohlensaurem Kali neutralisirte, wodurch die Kalkerde gefällt wurde. Er hoffte auf diese Weise eine Verbindung von Chondrin mit phosphorsaurer Kalkerde zu

---

*) Glutin verhält sich anders. Auch durch stundenlanges Hindurchleiten von Kohlensäure durch Leimlösung habe ich weder Trübung, noch Niederschlag erhalten.

**) Durch Ausziehen mit verdünnter kalter Salzsäure, 1 Säure und 14 Wasser, wird keine Veränderung bewirkt, und Chondrin sowohl als Glutin zeigen, wenn hinlänglich gewaschen wurde, die ihnen zukommenden Eigenschaften, wenn sie aus, mit solcher Salzsäure behandeltem Knorpel dargestellt worden sind.

***) Poggendorf's Annalen. R. II. B. VIII. pag. 310.

erhalten, die gelöst bleiben würde, und mit welcher er Reactionsversuche anstellen wollte. Aber es war alles Chondrin gefällt worden, und keine Spur von demselben mehr in der Flüssigkeit nachzuweisen, welche vom Niederschlage war abfiltrirt worden.

Auch andere in diesem Sinne angestellte Versuche gaben keine gewünschten Resultate.

Ich habe keine Gelegenheit gehabt, die Knorpel von Greisen zu untersuchen, und kann mithin nicht angeben, ob der Gehalt an anorganischer Substanz beim Menschen im hohen Alter bedeutend zunimmt. Aber ich habe bei Thieren öfters in den Rippenknorpeln eine sehr grosse Menge von anorganischen Substanzen gefunden. Ich habe im nämlichen Sinne, aber auf entgegengesetztem Wege, diese Frage zu entscheiden gesucht, indem ich Rippenknorpel verschiedener Thiere analysirte, und nachdem der Gehalt an anorganischer Substanz bestimmt war, eine andere Partie derselben Rippen mit verdünnter Salzsäure von den erdigen Theilen befreite, und hierauf durch Kochen mit Wasser Leimlösungen darstellte, welche durch Reagentien auf Glutin oder Chondrin geprüft wurden.

Ich werde jetzt die Analysen angeben und hierauf mit den Reactionsversuchen schliessen, welche ich sowohl mit reinem Knochenknorpelleim, als auch mit diesem Leime, bereitet aus den Rippen, angestellt habe.

1.

Rippenknorpel eines Kalbes.

Es wurde bei dieser, so wie bei den folgenden Analysen der Rippenknorpel, eben so wie bei den Knochenanalysen bei + 115 — 120° R. getrocknet, bis die Substanz nichts mehr an Gewicht verlor.

Für 1.000 wurde Asche gefunden 00.956. Diese enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	.	1.03
Phosphorsaure Talkerde	.	Spur
Schwefelsaures Natron	.	41.56
Phosphorsaures Natron	.	27.96
Schwefelsaure Kalkerde	.	0.80

Kohlensaures Natron . .	2.29
Chlornatrium . . .	29.36
	100.00

2.

Rippenknorpel eines Pferdes. (16 Jahre alt.)

1.000 hatten 0.4193 Asche, welche enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde .	58.44
Phosphorsaure Talkerde .	1.39
Schwefelsaure Kalkerde .	30.95
Schwefelsaures Natron .	3.77
Kohlensaures Natron .	1.27
Chlornatrium . . .	4.18
	100.00

3.

Rippenknorpel des Fuchses. (Einige Monate alt.)

1.000 gaben Asche 0.081. Sie enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde .	15.70
Schwefelsaure Kalkerde .	1.75
Phosphorsaure Talkerde .	0.90
Phosphorsaures Natron .	33.85
Kohlensaures Natron . .	1.01
Schwefelsaures Natron .	38.02
Chlornatrium . . .	8.77
	100.00

4.

Rippenknorpel des Fuchses. (Alt.)

1.000 gaben 0.463 Asche, welche enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde .	76.92
Schwefelsaure Kalkerde .	4.70
Kohlensaure Kalkerde . .	1.23
Phosphorsaure Talkerde .	2.05
Phosphorsaures Natron .	2.31
Schwefelsaures Natron .	8.88
Chlornatrium . . .	3.91
	100.00

5.

Rippenknorpel des Hundes. (16 Jahre alt.)

1.000 gaben 0.4987 Asche. Sie enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	80.11
Schwefelsaure Kalkerde	7.20
Phosphorsaure Talkerde	0.79
Schwefelsaures Natron	5.99
Kohlensaures Natron	2.00
Chlornatrium	3.91
	100.00

6.

Rippenknorpel des Buchmarders. (Alt.)

1.000 gaben 0.3481 Asche, welche enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	83.92
Schwefelsaure Kalkerde	7,59
Kohlensaure Kalkerde .	Spur
Phosphorsaure Talkerde	1.72
Phosphorsaures Natron	1.78
Schwefelsaures Natron	4,19
Kohlensaures Natron .	Spur
Chlornatrium . .	0.80
	100.00

7.

Rippenknorpel der Hauskatze. (4 Wochen alt.)

1.000 gaben 0.066 Asche. Sie enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	39.7
Schwefelsaure Kalkerde	3,0
Phosphorsaure Talkerde	2.0
Schwefelsaures Natron	49.2
Phosphorsaures Natron	Spur
Kohlensaures Natron .	1,9
Chlornatrium . .	4,2
	100.0

8.

Rippenknorpel der Hauskatze. (Alt.)

1.000 gaben 0.4511 Asche, welche enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	54.63
Schwefelsaure Kalkerde	20.00
Kohlensaure Kalkerde .	5.57
Phosphorsaure Talkerde	6.80
Schwefelsaures Natron	9.09
Kohlensaures Natron .	Spur
Chlornatrium . .	3.91
	100.00

9.

Rippenknorpel des Löwen.

(Alter unbekannt, aber wahrscheinlich junges Thier.)

1.000 gaben Asche 0.0766. Diese Asche enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	28.53
Schwefelsaure Kalkerde	8.52
Kohlensaure Kalkerde .	Spur
Phosphorsaure Talkerde	6.37
Phosphorsaures Natron	1.02
Schwefelsaures Natron	46.00
Chlornatrium . .	9.56
	100.00

10.

Rippenknorpel eines Kindes von $^1/_2$ Jahr.

1.000 gaben Asche 0.0224. Sie enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	20.86
Schwefelsaure Kalkerde	50.68
Phosphorsaure Talkerde	9.88
Schwefelsaures Natron	9.21
Phosphorsaures Natron, Kohlensaures Natron .	Spur
Chlornatrium . .	9.37
	100.00

Das Os pubis desselben Kindes hatte 0.0230 Asche und qualitativ und quantitativ dieselben Bestandtheile.

11.

Rippenknorpel eines Kindes von 3 Jahren.

1.000 gaben Asche 0.030. Sie enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	21.33
Schwefelsaure Kalkerde	48.68
Phosphorsaure Talkerde	8.88
Schwefelsaures Natron	10.93
Phosphorsaures Natron	3.00
Chlornatrium . .	7.18
	100.00

12.

Rippenknorpel eines Mädchens von 19 Jahren.

Dasselbe Individuum, von welchem schon oben Knochenanalysen angegeben worden sind.

1.000 gaben Asche 0.0729, welche enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	5.36
Schwefelsaure Kalkerde	92.41
Phosphorsaure Talkerde	0.99
Schwefelsaures Natron	1.24
Phosphorsaures Natron, Chlornatrium . .	Geringe Spur
	100.00

13.

Rippenknorpel eines Weibes von 25 Jahren.

Auch von diesem Individuum wurden oben schon Knochenanalysen angeführt.

1.000 gaben 0.0392 Asche. Sie enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	6.33
Schwefelsaure Kalkerde	87.32
Phosphorsaure Talkerde	4.10
Schwefelsaures Natron	0.95
Kohlensaures Natron, Phosphorsaures Natron	Spur
Chlornatrium . .	1.30
	100.00

14.

Rippenknorpel eines Mannes von 40 Jahren.

1.000 gaben Asche 0.061. Diese enthielt:

Phosphorsaure Kalkerde	13.09
Schwefelsaure Kalkerde	79.03
Phosphorsaure Talkerde	3.78
Schwefelsaures Natron	1.22
Phosphorsaures Natron	0.93
Kohlensaures Natron, Kohlensaure Kalkerde	Spur
Chlornatrium	1.95
	100.00

Es sind die menschlichen Rippenknorpel noch von einigen anderen Beobachtern untersucht worden.

Fromherz und *Gugert* fanden 3.402 pCt. Asche für die Knorpel der falschen Rippen eines 20jährigen Mannes.

Die Asche enthielt für 100 Theile:

Kohlensaures Natron	35.068
Schwefelsaures Natron	24.241
Chlornatrium	8.231
Phosphorsaures Natron	0.925
Schwefelsaures Kali	1.200
Kohlensaurer Kalk	18.372
Phosphorsaurer Kalk	4.056
Phosphorsaure Talkerde	6.908
Eisenoxyd und Verlust	0.999
	100.000

*Berzelius *)* bemerkt, dass die grossen Mengen von Natron und Kalkerde in der Asche dieses Knorpels in wirklicher Verbindung mit dem leimgebenden Gewebe seyn möchten, weil die Menge des Natrons zu bedeutend ist und jene des Chlornatriums zu sehr übersteigt, um von den Flüssigkeiten herzurühren, welche im Knorpel eingeschlossen sind.

*) Lehrbuch der Chemie. B. IX. pag. 563.

In den Rippenknorpeln einer 63jährigen Frau fanden *Fromherz* und *Gugert* mehr phosphorsauren Kalk, als kohlensauren, aber sonst dieselben löslichen Bestandtheile.

Auch *Nasse* *) hat Rippenknorpel untersucht. Sie waren von einem 70jährigen Manne, der sehr mager und ein starker Branntweintrinker war. Die Analyse der Rippenknochen wurde schon oben bei den pathologischen Knochen angeführt. Er fand beim Austrocknen im Wasserbade 54.8 pCt. Wasser. Die Knorpel enthielten:

Fett . . .	3.16
Gallerte . .	87.70
Phosphorsauren Kalk	2.17
Kohlensauren Kalk	3.07
Lösliche Salze .	3.08
Magnesia . .	0.14
Verlust . .	1.76

Bei den nachfolgenden Versuchen, bei welchen die Lösungen vom Knochenknorpel sowohl, als vom permanenten Knorpel in kochendem Wasser in Behandlung genommen wurden, habe ich vorzugsweise im Auge gehabt, zu beobachten, ob das Verhalten des Knochenknorpels aller Wirbelthiere dasselbe ist, wie jenes ein und desselben Knorpels ist, wenn er längere oder kürzere Zeit gekocht wird, und wie sich in dieser Beziehung der permanente Knochen verhält.

Die Reagentien, die ich hiezu verwendete, waren solche, die entweder blos allein mit Chondrin Niederschläge oder Trübung geben, dann soche, die mit beiden Fällungen erzeugen, und endlich auch einige, bei denen verschiedene Angaben vorliegen, und welche bald fällen, bald wieder ohne Wirkung zu seyn scheinen.

Zu den ersteren, welche blos mit Chondrin Niederschläge geben, gehören:

*) Journal f. p. Chemie. B. XXVII. pag. 280.

I.

Schwefelsaure Thonerde,
Alaunlösung,
Neutrales schwefelsaures Eisen,
Basisches essigsaures Blei,
Weinsteinsäure,
Kleesäure,
Bernsteinsäure,
Citronensäure,
Essigsäure.

Mit Glutin und zugleich mit Chondrin geben Niederschläge:

II.

Chlorgold,
Schwefelsaures Platinoxyd,
Salpetersaures Quecksilberoxydul,
Quecksilberchlorid,
Chromsäure,
Chlorwasser,
Bromwasser,
Jodtinctur,
Gerbsäure.

Ein verschiedenes Verhalten zeigen:

III.

Schwefelsaures Kupferoxyd,
Chlorzinn,
Salpetersaures Silber.

Ich habe bei der Angabe dieser Reagentien blos Rücksicht genommen auf die Erfahrungen, die ich gemacht habe, während ich oben die von andern Beobachtern angegebenen Reactions-Erscheinungen zusammengestellt habe, und werde jetzt sogleich auf meine Versuche übergehen.

Um so viel wie möglich Wiederholungen zu vermeiden, werde ich die angegebenen Gruppen der Reagentien blos mit I., II. und III. bezeichnen, und nur in Fällen, wenn Ausnahmen der scheinbaren Regel oder vom gewöhnlichen Verhalten vorkommen, die einzelnen Reagentien anführen.

Knochenknorpel.

Neugeborenes Kind. Diaphysen der Knochen der Extremitäten.

Es wurde bei diesen, so wie bei den folgenden Versuchen der Knochenknorpel durch Aether von etwa noch anhängendem Fette befreit und dann in kleinen Stücken in einen Kolben gebracht und mit Wasser übergossen. Die Oeffnung des Kolben war mit einem Korke verschlossen, welcher durchbohrt und mit einer langen Glasröhre versehen war, die einen weiteren Kühlapparat unnöthig machte, indem auch während 50 — 60 stündigem Kochen nicht so viel Wasser verdampfte, dass eine Ersetzung desselben nöthig gewesen wäre. Nachdem eine gewisse Zeit hindurch gekocht worden war, wurde heiss filtrirt, und mit der Lösung die Versuche angestellt, ohne jedoch für allemal vorher das Glutin oder Chondrin mit Alkohol zu fällen, indem ich mich durch vielfältige Versuche überzeugte, dass ich stets dieselben Reactionen erhielt, es mochte nun durch Alkohol gefällt und wieder mit Wasser gelöst worden seyn, oder nicht.

Ich bemerke noch, dass ich nie und bei keinem meiner Versuche aus der neutralen oder angesäuerten Glutin- oder Chondrin-Lösung mit Kaliumeisencyanür Niederschlag oder Trübung erhielt.

Die durch 6 Stunden gekochten Diaphysen waren bis auf wenige Flocken gänzlich zu einer trüben Flüssigkeit gelöst, die leicht durch's Filter ging. I. ohne Einwirkung. Durch die mit II. bezeichneten Reagentien wurden durchgängig Reactionen erhalten, mit Ausnahme des Quecksilberoxyduls, die ich hier ein für allemal näher bezeichnen will, da sie sich meist auch bei den folgenden Versuchen ähnlich oder gleich verhielten.

Chlorgold bewirkte fast augenblicklich eine starke Trübung und später einen geringen gelben Niederschlag.

Platinchlorid einen starken braunen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul eine weissliche Trübung.

Chromsäure eine starke gelbe Trübung und eben so gefärbten Niederschlag.

Im Uebrigen werden auch die Proteinverbindungen durch Chromsäure gefällt.

Chlorwasser*) erzeugt einen weissgelben Niederschlag, der in zähen, zusammenhängenden Massen zu Boden fällt.

Bromwasser einen starken gelben flockigen Niederschlag.

Jodtinctur eine starke braune Fällung.

Gerbsäure einen starken gelblichbraunen Niederschlag.

Von den mit III. bezeichneten Reagentien gab keins Trübung.

Durch nach 18 Stunden weiter fortgesetztes Kochen wurde keine Veränderung in diesen Reactionserscheinungen hervorgebracht.

Kind von einem halben Jahre.

Dieselben Knochen wie oben.

Dieselben Erscheinungen in Bezug auf I. und II., die so eben angegeben wurden, mit der Ausnahme, dass auch durch Quecksilberchlorid eine Trübung erhalten wurde.

III. ohne Einwirkung.

Diese Erscheinungen wurden durch 48stündiges unausgesetztes**) Kochen nicht verändert, als aber das Kochen noch 6 Stunden fortgesetzt wurde, gaben alle unter I. angeführte Reagentien deutlich Trübungen, die sich, mit Ausnahme der durch Essigsäure erzeugten, im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder lösten.

Weib von 25 Jahren.

Femur.

Auch durch 60 Stunden anhaltend fortgesetztes Kochen wurden nur durch alle bei II. angegebenen Reagentien Nieder-

*) Es ist nöthig, frisch bereitetes Chlorwasser anzuwenden, da solches, welches schon längere Zeit aufbewahrt worden, keinen Niederschlag mehr gibt, wahrscheinlich in Folge von zu grossen Mengen gebildeter Salzsäure.

**) Die Weingeistlampen, deren ich mich bei diesen Versuchen bediente, wurden des Abends um 10 Uhr noch einmal mit frischem Brennmaterial versorgt und brannten sodann während der ganzen Nacht fort, wobei der Apparat im steten Kochen erhalten wurde. Auf diese Weise war es möglich, die Arbeit bei allen diesen Versuchen nie unterbrechen zu müssen.

schläge oder Trübungen erhalten, wobei sich indess durch Quecksilberchlorid nur kaum merkliche Trübung zeigte.

I. und III. waren ohne alle Einwirkung.

Bos taurus, dreijährig.

Femur.

Durch 6stündiges Kochen wurden durch II. starke Niederschläge erhalten, mit Ausnahme des Quecksilberchlorids und des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Nach 16stündigem Kochen gab Quecksilberchlorid Trübung. Nach 30stündigem Kochen wurde auch durch salpetersaures Quecksilberchlorid schwache Trübung erhalten. I. und III. waren ohne Einwirkung. Dieses Verhalten wurde durch 50stündiges Kochen nicht verändert. Wurde die abfiltrirte Lösung, nachdem zuerst 6 Stunden gekocht worden war, im Wasserbade zur Trockene verdampft, so wurde ein ziemlich hell gefärbter Leim erhalten.

Der Knochenknorpel vom Femur eines anderen, ebenfalls 3jährigen Ochsen gab schon nach 6stündigem Kochen durch alle unter II. angeführte Reagentien Niederschläge und veränderte sich, indem von Zeit zu Zeit Proben genommen wurden, nicht weiter, bis 48 Stunden gekocht worden war. Dann aber zeigte sich Trübung mit allen bei I. angegebenen Reagentien. III. war ohne Einwirkung.

Es wurde also entweder ein Theil des Glutins durch das anhaltende Kochen so modificirt, dass es die Reaction des Chondrins zeigte, oder, was wahrscheinlicher ist, es war schon anfänglich im Knochenknorpel eine gewisse Menge Chondrin vorhanden.

Felis Leo.

Rippenknochen.

Es gehörten die Knochen, deren Analyse oben schon angegeben wurde, wahrscheinlich einem jungen Thiere an. Es wurde durch 56stündiges Kochen, wobei schon in den ersten Stunden Alles zu einer trüben Flüssigkeit gelöst war, keine andere, als bloss auf Glutin bezügliche Reaction erhalten, indem zu keiner Zeit durch I. und III. Trübung oder Niederschläge erhalten wurden.

Ursus meles. Altes Thier.

Femur.

Durch 6 Stunden langes Kochen wurde fast alles gelöst, und die filtrirte Flüssigkeit gab mit Ausnahme des salpetersauren Quecksilberoxyduls ziemlich bedeutende Niederschläge. Nach 24stündigem Kochen derselben Flüssigkeit trübte auch das bezeichnete Quecksilbersalz, nach 48 Stunden hat sich vollkommene Chondrin-Reaction eingestellt, zwar blos durch Trübungen bemerkbar, aber dennoch keineswegs zu verkennen und mit allen charakteristischen Eigenschaften derselben.

Canis familiaris. (6 Wochen alt.)

Diaphysen der Röhrenknochen.

Nach 6 Stunden Glutinreaction, aber schon nach weiterem 6stündigen Kochen starke Reaction auf Chondrin. Auch Chlorzinn trübte.

Cervus capreolus (dreijährig).

Frisch entstandener, noch mit dem sogenannten Baste bedeckter Geweihknochen.

Es verhielt sich derselbe ganz genau wie die so eben angeführten Knochen des jungen Hundes.

Ardea maja.

Femur.

Keine Reaction auf Glutin unnd auch durch 56 stündiges Kochen keine Spur einer solchen auf Chondrin. Eben so verhielt sich Knochenknorpel des Humerus vom Lämmergeier.

Rana Pipa.

Diaphysen der Röhrenknochen.

Reine Reaction auf Glutin bis das Kochen 20 Stunden fortgesetzt war, worauf sich schwache Spur von Chondrin zeigte, die sich indess auch durch länger fortgesetztes Kochen nicht vermehrte.

Testudo graeca.

Obere Schale.

Reine und auch durch 50stündiges Kochen nicht veränderte Reaction auf Glutin. Diese sowohl, als die Lösung des Knochenmarpels von *Rana Pipa*, gaben einen gelatinirenden Leim.

Squalus.

Verknöcherter Theil der Rückenwirbel.

Schon nach 6 Stunden war fast alles zu einer trüben Flüssigkeit gelöst, die aber nicht gelatinirte. Es wurde mit I. und II. Trübung und Niederschlag erhalten. Von III. gab blos salpetersaures Silber eine schwache Trübung.

Gadus morrhua.

Rückenwirbel.

Ebenfalls nach 6 Stunden beinahe die ganze Substanz vollkommen zu einer trüben Flüssigkeit gelöst, die aber schwach gelatinirte. Es wurden in der verdünnten filtrirten Lösung durch I., II. und III. Trübungen und Niederschläge erhalten, welche sich aber von den vorher erhaltenen dadurch unterschieden, dass alle organische Säuren im geringen Ueberschusse schon wieder klärten, eben so verhielt sich schwefelsaures Kupfer.

Die mit Alaun erzeugte Fällung wurde vollkommen durch Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst.

Durch Kaliumeisencyanür wurde weder in der sauern, noch in der neutralen Lösung eine Trübung bewirkt.

Esox Lucius.

Rückenwirbel.

Nach 6 — 12stündigem Kochen wurden bloss mit II. Niederschläge erhalten, zugleich aber auch mit schwefelsaurem Kupfer.

Als aber das Kochen noch weitere 12 Stunden fortgesetzt worden war, gaben auch die unter I. angeführten Reagentien Niederschläge, die sich aber, mit Ausnahme des durch Alaun erzeugten, im Ueberschusse der Fällungsmittel, nicht wieder lösten.

Chlorzinn, salpetersaures Silber und Kaliumeisencyanür blieben ohne Einwirkung. Es war mithin Chondrin zugegen. Die Lösung gelatinirte schwach.

Cyprinus Carpio.

Rückenwirbel.

Durch 6 stündiges Kochen wurde eine Reaction auf Glutin erhalten, indess auch Trübung durch Chlorzinn. Dieses Verhalten dauerte unverändert fort, bis 18 Stunden gekocht worden war, worauf sich auch geringe Reaction auf Chondrin zeigte, welche aber durch fortgesetztes Kochen nicht vermehrt wurde, sondern sich nur durch schwache Trübungen zu erkennen gab. Die Lösung gelatinirte. Eben so verhielten sich Rückwirbel von *Cyprinus Barbus*, nur wurde hier mit Chlorzinn keine Trübung erhalten.

Pleuronectes platessa.

Rückenwirbel.

In den ersten Stunden des Kochens Niederschläge mit Alaun und zugleich starke Trübung durch Chlorzinn und salpetersaures Silber, nach 8 Stunden zeigten Alaun und die organischen Säuren die Anwesenheit von Chondrin durch ziemlich bedeutende Niederschläge. Es war schon nach einigen Stunden beinahe die ganze angewendete Substanz zur trüben Flüssigkeit gelöst, welche schwach gelatinirte.

Des Verhaltens der fossilen Knochen habe ich schon oben erwähnt. Es geben alle fossilen Knochen Glutin, und das zwar eher, als der Knochenknorpel frischer Knochen. Bei der Tibia von *Ursus spelaeus* aus der Knochenhöhle von Hermenetz zeigte sich nach 16stündigem Kochen Chondrin neben den fortbestehenden Reactionen auf Glutin.

Die Knochen aus dem Torfmoore gaben schon in den ersten Minuten starke Reaction auf Glutin, dabei brachten aber Chlorzinn und salpetersaures Silber Niederschläge hervor. Chondrin konnte auch durch lange fortgesetztes Kochen nicht erhalten werden.

Selbst die sehr geringe Menge von Knorpelsubstanz, welche ich in Gestalt dunkelbrauner Flocken von einigen Saurierknochen und von fossilen Fischzähnen aus dem Muschelkalke erhielt, gab, wurde einige Minuten mit Wasser gekocht, mit schwefelsaurem Platinoxyd, Chlorgold und Gerbsäure Niederschläge und verhielt sich also ebenfalls wie Glutin.

Aus dem Knochenknorpel der Zähne von Menschen, von Pferden und von dem einiger Fleischfresser habe ich schon nach Verlauf von 4 Stunden durch Kochen einen gut gelatinirenden Leim erhalten, der mit allen Reagentien auf Glutin reichliche Niederschläge gab, aber auch durch langes Kochen, fortgesetzt bis zu 56 Stunden, keine Anzeichen von Chondrin wahrnehmen liess.

Knorpelsubstanz pathologischer Knochen.

Wie ich oben bei den angegebenen Analysen pathologischer Knochen erwähnte, wurde durch Kochen mit Wasser aus dem Knochenknorpel derselben stets Glutin erhalten, mit Ausnahme der häutigen, in einer cariösen Höhle gefundenen Knorpelsubstanz, welche auch Reaction auf Glutin gab. Ich gestehe, dass mir dieses Verhalten besonders bei der Exostose und beim Callus auffallend ist. Indessen gebe ich an, was ich gefunden habe. Aber da, wie ich so eben im Vorhergehenden gezeigt habe, selbst im reinen Knochenknorpel älterer Thiere durch längeres Kochen sich bisweilen Chondrin nachweisen lässt, wäre solches wohl auch bei diesen neuentstandenen Knochenbildungen zu vermuthen gewesen. Indessen waren bei einigen der pathologischen Knochen, wenn gleich keine Chondrin-Reaction, doch Niederschläge mit Reagentien bei der Knorpellösung derselben zu beobachten, die an jenen gesunden Knochen gewöhnlich nicht wahrgenommen wurden. So erhielt ich in zwei Fällen von Osteomalacie starke Niederschläge mit Chlorzinn, und in einem andern Falle Trübung mit schwefelsaurem Kupferoxyde. Die Knochenknorpellösung der rhachitischen Knochen zeigte ebenfalls ein eigenthümliches Verhalten, indem sie mit Chromsäure keinen Niederschlag gab, während sonst diese Säure ein empfindliches Reagens auf Glutin ist. Bei Caries wurde in einem Falle starke

Trübung durch Chlorzinn erhalten, in den andern Fällen hingegen keine Spur einer solchen. Bei der Exostose des Humerus vom Huhne trübte Chlorzinn und schwefelsaures Kupferoxyd, und bei der Callusmasse der Rippe des Pferdes wurde ebenfalls durch Chlorzinn starke Trübung erzeugt. Wenn ich auch diesen Erscheinungen eben nicht eine besondere Bedeutung beimesse, so lassen sie doch jedenfalls den Schluss ziehen, dass eine gewisse Veränderung in der Knorpelsubstanz dieser Knochen durch die pathologischen Vorgänge bewirkt worden ist.

Chondrin gebende Knorpel.

Sternum eines Neugeborenen.

Wenn ich das hier bezeichnete Sternum gleich anfänglich unter den Chondrin gebenden Knorpeln anführe, so geschieht diess deshalb, weil sich schon nach 4stündigem Kochen desselben, vollständige Reaction auf diesen Körper ergab. Es war dasselbe vorher nicht mit Säure behandelt, sondern sorgfältig von den Häuten und von den Rippenknorpeln gereinigt und mit Aether ausgekocht worden. Es zeigte eine Probe, die, nachdem zwei Stunden gekocht worden war, aus dem Kolben genommen wurde, Reaction auf Glutin, aber mit Alaun und den organischen Säuren ergab sich weder Trübung noch Niederschlag. Nach weiterem 2stündigen Kochen aber, wobei sich alles aufgelöst hatte, wurden durch alle mit I bezeichneten Reagentien starke Niederschläge erhalten und der durch Alaunlösung bewirkte Niederschlag war durch überschüssiges Fällungsmittel wieder löslich. Zugleich wurde durch Chlorzinn eine starke Fällung erhalten, Trübung durch salpetersaures Silber und durch schwefelsaures Kupfer, ein im Ueberschuss des Fällungsmittel wieder löslicher Niederschlag.

Rippenknorpel desselben Kindes

zeigten sonderbarer Weise erst nach 48stündigem Kochen Spuren von Chondrin, und diese selbst spärlich, indem alle Reagentien nur sehr geringe Trübung hervorbrachten. Chlorzinn bewirkte schon nach 6 Stunden ziemlich starke Fällung. Die Rippen gaben 1.1. p. Ct. Asche.

Dieselben Erscheinungen zeigten sich bei den Rippenknorpeln eines Kindes von $^1/_2$ Jahre, von welchem oben Nro. 10. die Analyse der Asche angegeben ist.

Rippenknorpel eines 25jährigen Weibes, deren Analyse Oben Nro. 13. angegeben, zeigten nach 18 Stunden ziemlich starke Reaction auf Chondrin, nachdem Glutin schon in den ersten 6 Stunden nachweisbar war. Auch Chlorzinn gab schon nach 6stündigem Kochen starke Fällung.

Rippenknorpel einer Hauskatze, Oben Nro. 8. angegeben, und 45.11 pr. Ct. Asche enthaltend, ergaben selbst nach 60stündigem Kochen keine Spur von Chondrin, Glutin hingegen schon in den ersten Stunden. — Es ist jedenfalls eigenthümlich, dass sich beim Knochenknorpel bisweilen durch längeres Kochen Chondrin entdecken lässt, während der eigentliche Knorpel bisweilen keines zu enthalten scheint.

In der organischen Substanz einiger Schalthiere habe ich weder Leim noch Chondrin gefunden, und es wurde durch keines der angegebenen Reagentien nur die mindeste Trübung erzeugt. So zum Beispiel bei *Cypraea* und *Mya*. —

Nachtrag.

Durch die hier folgende Notiz von *Harless* wird die auf pag. 8 ausgesprochene Behauptung modificirt. Ich habe die von Hrn. Professor *Müller* angegebenen Versuche, wie sie hier *Harless* mittheilt, wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Was ich aber über den Markgehalt der Vogelknochen überhaupt sagte, hat indess doch seine Richtigkeit. *Harless* theilte mir Folgendes mit:

„Die pag. 8 angeführten Versuche wurden von mir Herrn Professor *Müller* in Berlin mitgetheilt, welcher auf die anatomischen Untersuchungen über die Axillarluftsäcke der Vögel, wie sie *Meckel* und Andere in ihren Werken mittheilen, aufmerksam machend, zugleich folgendes Experiment vorschlug: Es sollte nämlich einem Vogel der Humerus aufgesägt und, nachdem das ganze Thier unter Wasser gebracht worden, Luft in die Luftröhre eingeblasen werden; fände ein directer Uebergang von der letzteren in die Knochen statt, so müssten im Wasser aus der Oeffnung des Humerus Luftblasen austreten. Diess Experiment gelang auch vollständig; es konnte die in die Luftröhre eingeblasene Luft durch den Humerus austreten, eben so auch umgekehrt, wenn man Luft in den Röhrenknochen einbliess, wobei die Luft aus der Luftröhre hervorkam; zu bemerken ist jedoch, dass im ersteren Falle eine viel grössere Anstrengung erforderlich war, als im zweiten, um die Luft zur entgegenge-

setzten Oeffnung (hier des Humerus, dort der Luftröhre) heraustreten zu machen. Hiemit stimmt nun vollkommen jene Erscheinung überein, die wir bei dem mit einer Spritze verbundenen Humerus beobachteten. Wird nämlich von der Luftröhre her gegen den Humerus hin Luft eingeblasen, oder, was dasselbe ist, mit der Spritze an letzterem die Luft von der Luftröhre her auszusaugen versucht, so legt sich an der Communicationsstelle des Humerus mit dem Axillarluftsack ein Theil der Membran des letztern Organs klappenartig vor und sperrt so bis zu einem gewissen Punkte die Passage der Luft von der Trachea zum Humerus, was bei der umgekehrten Richtung des Luftstroms natürlich nicht der Fall ist.

Was die Erklärung des zweiten Experiments, welches einige Zeit nach jenen pag. 8. angeführten angestellt wurde, betrifft, wo nämlich eine Taube, nachdem der Humerus aufgesägt war, noch Wochen lang ohne Respirations-Hinderniss fortlebte, und woraus ich ebenfalls schloss, dass die Höhlung des Röhrenknochen nach dem Cavum der Brust nicht communicire, so habe ich Folgendes zu erwähnen: durch die Oeffnung des Humerus wird keineswegs der zum Athmen nöthige einseitige Luftdruck von der Luftröhre her aufgehoben, etwa wie bei einer Oeffnung in die Thoraxwandungen, sondern die Röhrenknochen communiciren mit der Lunge unmittelbar so, dass die von hier eindringende Luft nicht jener von der Luftröhre her einströmenden entgegenwirke und deren Strömung aufhebe, somit die Respiration unmöglich mache, sondern die Oeffnung des Humerus ist demjenigen Eingriff in den Mechanismus der Respiration ähnlich, den wir durch die Tracheotomie erzeugen, welche ebenfalls keineswegs auch bei offener Stimmritze die Ausdehnung der Lungen hemmt.«

Harless.

Erklärung der Abbildungen.

Tafel I.

Alle Figuren, mit Ausnahme von Fig. 15, bei 180facher Vergrösserung gezeichnet.

Fig. 1. Oberarmknochen des Menschen. Querdurchschnitt.
- a. Normal der Länge des Knochens nach verlaufendes Markkanälchen.
- b. Seitenkanälchen, ebenfalls quer durchschnitten.
- c. Schief verlaufendes Markkanälchen.
- d. Schief verlaufendes Seitenkanälchen, dessen beide Fortsätze durch das Schleifen entfernt worden sind.

Fig. 2. Oberarmknochen des Menschen. Längsdurchschnitt.
- a. Markkanälchen.
- b. Seitenkanälchen.
- c. Schief verlaufendes Markkanälchen, deshalb hier fast im Querschnitte gesehen.

Fig. 3. Hinterhauptknochen des Menschen. Querschnitt.

Fig. 4. Hinterhauptknochen des Menschen. Längsschnitt.

Fig. 5. Oberschenkelknochen eines grossen Hundes. Querschnitt.

Fig. 6. Oberarmknochen des Wolfes. Längsschnitt.

Fig. 7. Oberschenkelknochen des Maulwurfes. Längsschnitt.

Fig. 8. Oberschenkelknochen der Maus. Längsschnitt.

Fig. 9. Oberschenkelknochen des Ochsen. Querschnitt.

Fig. 10. Knochenknorpel vom Oberschenkelknochen des Ochsen. Querschnitt.
Fig. 11. Knochenknorpel vom Oberschenkelknochen des Ochsen. Längsschnitt.
Fig. 12. Oberarmknochen. Menschlicher Fötus von 6 Monaten. Querschnitt.
Fig. 13. Hornzapfen des Schafes. Querdurchschnitt.
Fig. 14. Geweihknochen des Rehes. Querdurchschnitt.
Fig. 15. Hautknochen vom Gürtelthier *(Dasypus niger)*. Gürtelschuppe 10fach vergrössert.
Fig. 16. Dieselbe Knochen 180fach.

Tafel II.

Alle Figuren, mit Ausnahme von Fig. 6, bei 180facher Vergrösserung gezeichnet.

Fig. 1. Oberarmknochen des Lämmergeier. Querschnitt.
Fig. 2. Dieselben Knochen. Längsschnitt.
Fig. 3. Oberarmknochen des Schwan. Querschnitt.
Fig. 4. Schädelknochen des Haussperlings. Der Fläche nach gesehen, nicht geschliffen.
Fig. 5. Obere Schale der *Testudo graeca*. Querschnitt.
Fig. 6. Knochenschild des Hausen 15fach vergrössert. Querschnitt.
Fig. 7. Dasselbe 180fach vergrössert.
Fig. 8. Wirbelfortsatz des Hechtes. Längsschnitt.
Fig. 9. Knochenschild des Stör. Querschnitt.
Fig. 10. Dorn auf dem Knochenschild des Stör. Querschnitt.
Fig. 11. Wirbelfortsatz des Kabeljau. Längsschnitt.
Fig. 12. Kopfknochen von *Pleuronectes platessa*.
Fig. 13. Kopfknochen von *Cobitis fossilis*.
Fig. 14. Wadenknochen von *Ursus spelaeus*. Querschnitt.
Fig. 15. Phalanx von *Ursus spelaeus*. Querschnitt.
Fig. 16. Rippe einer Mumie. Querschnitt.

Tafel III.

Mit Ausnahme von Fig. 1 bis Fig. 4 alle Zeichnungen 180fach vergrössert.

Fig. 1. Cariöser menschlicher Oberschenkel. Natürl. Grösse.

Fig. 2. Gebrochener und wieder durch Callusmasse vereinigter Oberschenkelknochen von *Lepus Timidus*. Natürl. Grösse.

Fig. 3. Wirbelkörper eines fossilen *Saurier* bei auffallendem Lichte und 5facher Vergrösserung. Längsschnitt.

Fig. 4. Accidentell auf dem Oberschädel eines Pferdes gebildeter Zahn, Bruchstück eines Querschnittes bei 10facher Vergrösserung.

Fig. 5. Fragment der Rippe eines Pferdes mit Callus. a. Callusmasse. b. Knochen. Querschnitt.

Fig. 6. Callusmasse des Wadenknochen von *Lepus cuniculus*. Querschnitt der Richtung des Knochens nach.

Fig. 7. Osteomalacie. Oberschenkelknochen einer Frau von 83 Jahren. Querschnitt.

Fig. 8. Derselbe Knochen. Längsschnitt.

Fig. 9. Osteomalacie. Oberschenkelknochen einer Frau von 75 Jahren. Querschnitt.

Fig. 10. Caries. Phalanx eines Mannes. Querschnitt.

Fig. 11. Caries. Oberschenkelknochen. Querschnitt von Fig. 1.

Fig. 12. Exostose vom Oberarmknochen des Haushuhnes. Querschnitt der Richtung des Knochens nach.

Fig. 13. Oberarmknochen des Huhnes, an welchem die Exostose befindlich war. a) Knochen. b) Ausfüllungsmasse, die an die Stelle des Knochenmarkes getreten. Querschnitt der Richtung des Knochens nach.

Fig. 14. Callusmasse vom Wadenbein des Rebhuhnes. a) Callusmasse. b) Knochen, mit dem der Callus verbunden war. Querschnitt der Richtung des Knochens nach.

Tafel IV.

Fig. 1. Kanälchen des menschlichen Schneidezahnes. Querschnitt. 200fache Vergrösserung.

Fig. 2. Wurzel des menschlichen Schneidezahnes. a) Rindensubstanz ohne wirkliche Knochenkörperchen. b) Ein Stück des Zahnknochen mit Kanälchen. Querschnitt. 200fache Vergrösserung.

Fig. 3. Wurzel eines anderen menschlichen Schneidezahnes bei derselben Vergrösserung mit Knochenkörperchen. Querschnitt.

Fig. 4. Kristallinische Formen, entstanden bei der Behandlung des Zahnknochens mit verdünnter Salzsäure. 100fach vergrössert.

Fig. 5. Erster Backenzahn von *Lepus timidus*. a) Zahnknochen. b) Rindensubstanz. c) Schmelz. d) Streifen von Rindensubstanz, im Innern des Zahnknochens sichtbar. e) Uebergang der Rindensubstanz in den Schmelz. 20fache Vergrösserung. Querschnitt.

Fig. 6. Fragment aus dem Backenzahn eines Pferdes. a) Zahnknochen. b) Rindensubstanz. c) Schmelz. 20fache Vergrösserung. Querschnitt.

Fig. 7. a) Zahnknochen desselben Zahnes. b) Rindensubstanz. Beide 200fach vergrössert. Querschnitt.

Fig. 8. Zahnwurzel von *Ovis Ammon*, a) Rindensubstanz mit Markkanälchen und Knochenkörperchen. b) Zahnknochen. 200fach vergrössert. Querschnitt.

Fig. 9. Schneidezahn von *Mus Rattus*. a) Zahnknochen. b) Rindensubstanz. c) äussere dunkelgelb gefärbte Schicht. 200fach vergrössert. Längsschnitt.

Fig. 10. Zahnkrone des Delphin. Die Rindensubstanz, mit Knochenkörperchen, ersetzt die Glasur. 200fach vergrössert. Querschnitt.

Tafel V.

Die Fig. 1 bis 7 430fach vergrössert.

Fig. 1. Knochenkörperchen vom Oberschenkelknochen des Menschen. (Mann von 30 Jahren.) Querschnitt.

Fig. 2. Knochenkörperchen vom Oberschädel desselben Individuums. Längsschnitt.

Fig. 3. Knochenkörperchen vom Oberschenkelknochen des Ochsen. Querschnitt.

Fig. 4. Knochenkörperchen vom Oberschädel der Hausmaus. Längsschnitt.

Fig. 5. Knochenkörperchen vom Oberarmknochen des Lämmergeier. Querschnitt.

Fig. 6. Knochenkörperchen vom Oberschädel eines *Trochilus*. Längsschnitt.

Fig. 7. Knochenkörperchen von der oberen Schale der *Testudo graeca*. Querschnitt.

Fig. 8. Callus einer Pferderippe. Die helle Stelle der Zeichnung ist ein dünner Splitter des Rippenknochens, der mit der Callusmasse an beiden Seiten verwachsen ist. 70fache Vergrösserung. Längsschnitt des Knochens.

Fig. 9. Zahn eines Hay. 180fache Vergrösserung. Querschnitt.

Fig. 10. Zahn des Flusshecht. a. Zahnknochen. b. Aeussere Schicht des Zahnes. 200fach vergrössert. Querschnitt.

Fig. 11. Zahn des Sägefisches. 200fach vergrössert. Querschnitt.

Fig. 12. Zahnknochen der Krone eines Menschenzahnes mit dunklen, den Knochenkörperchen ähnlichen, Flecken. 180fache Vergrösserung. Querschnitt.

Berichtigungen.

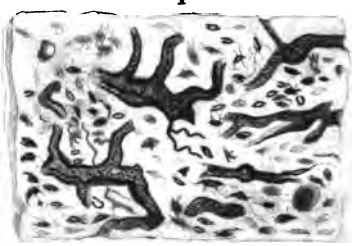
Seite	4	Zeile	13	von unten	statt	desselben	lies
,,	6	,,	2	,, oben	,,	wird	,,
,,	41	,,	12	,, unten	,,	verweigten	,,
,,	51	,,	12	,, unten	,,	zeigt	,,
,,	54	,,	17	,, oben	,,	Erziehung	,,
,,	63	,,	2	,, oben	,,	Knochen	,,
,,	69	,,	5	,, oben	,,	Füllung	,,
,,	95	,,	10	,, oben	,,	Netzmark	,,
,,	102	,,	5	,, unten	,,	antodilucinnischem	,,
,,	284	Anmerkung		unten	,,	Poggerdorf	,,
,,	306	Zeile	7	von oben	,,	männlichen	,,
,,	350	,,	2	Anmerk.	,,	theol. u. path.	,,
,,	364	,,	2	von oben	,,	Rindämpfen	,,
,,	371	,,	17	,, unten	,,	Wühler	,,
,,	373	,,	12	,, unten	,,	Hornzahn	,,
,,	416	,,	6	,, unten	,,	soche	,,

Man bittet noch nachstehende Zahlen zu berichti

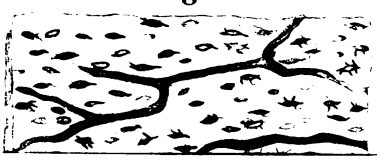
Seite	130	Analyse	14	(Vertebrae) Knorpelsubstanz	statt	25.06
,,	130	,,	15	(Femur) ,,	,,	30.33
,,	135	,,	24	Organ. Substanz	,,	21.41
,,	154	,,	62	(Scapula) Phos. Kalkerde etc.	,,	37.13
,,	158	,,	63	(Atlas) ,, ,,	,,	56.35
,,	159	,,	68	Anorganische Substanz	,,	38.73
,,	166	(Radius)		Phosphorsaure Kalkerde	,,	5.30
,,	169	Analyse	1	Organische Substanz	,,	31.09
,,	189	,,	3	(Os occips.) Phospha. Kalkerde	,,	54.84
,,	322	(Rückenwirbel)		Organische Bestandtheile	,,	54.83
,,	342	(Bruchstück e. Rückenwirbels)		Anorg. Subst.	,,	86.44
,,	353	(Fischzahn)		Thonerde etc.	,,	14.89
,,	369	Anorganische Substanz			,,	55.22

II.

4



8



Berichtigungen.

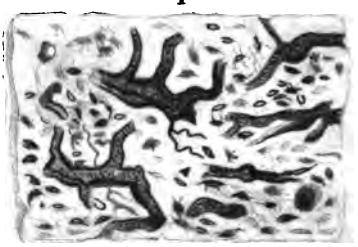
Seite	4	Zeile	13	von	unten	statt	desselben	lies derselben.
„	8	„	2	„	oben	„	wird	„ werden.
„	41	„	12	„	unten	„	verweigten	„ verzweigten.
„	51	„	12	„	unten	„	zeigt	„ zeigte.
„	54	„	17	„	oben	„	Erziehung	„ Entziehung.
„	63	„	2	„	oben	„	Knochen	„ Kochen.
„	68	„	5	„	oben	„	Füllung	„ Fällung.
„	85	„	10	„	oben	„	Netzmark	„ Netzwerk.
„	102	„	5	„	unten	„	antediluvianischen	„ antediluvianische
„	254	Anmerkung			unten	„	Poggerdorf	„ Poggendorf.
„	306	Zeile	7	von	oben	„	männlichen	„ nämlichen.
„	359	„	2	Anmerk.		„	theol. u. path.	„ theor. u. pract.
„	364	„	2	von	oben	„	Eindämpfen	„ Eindampfen.
„	371	„	17	„	unten	„	Wühles	„ Wöhler.
„	373	„	12	„	unten	„	Hornzahn	„ Hornzapfen.
„	416	„	6	„	unten	„	soche	„ solche.

Man bittet noch nachstehende Zahlen zu berichtigen.

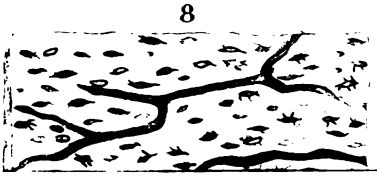
Seite	130	Analyse	14	(Vertebrae)	Knorpelsubstanz	statt	25.06	lies 51.0
„	130	„	15	(Femur)	„	„	30.33	„ 30.2
„	135	„	24	Organ. Substanz		„	21.41	„ 31.4
„	154	„	62	(Scapula)	Phos. Kalkerde etc.	„	37.13	„ 57.1
„	155	„	63	(Atlas)	„ „	„	56.35	„ 55.3
„	159	„	68	Anorganische Substanz		„	38.73	„ 68.7
„	166	(Radius)		Phosphorsaure Kalkerde		„	5.30	„ 53.0.
„	189	Analyse	1	Organische Substanz		„	31.09	„ 31.1
„	190	„	3	(Os occip.)	Phospha. Kalkerde	„	54.84	„ 64.8
„	322	(Rückenwirbel)		Organische Bestandtheile		„	54.83	„ 54.82
„	342	(Bruchstück e. Rückenwirbels)		Anorg. Subst.		„	86.44	„ 76.4
„	353	(Fischzahn)		Thonerde etc.		„	14.89	„ 4.8
„	369	Anorganische Substanz				„	55.22	„ 65.2

II.

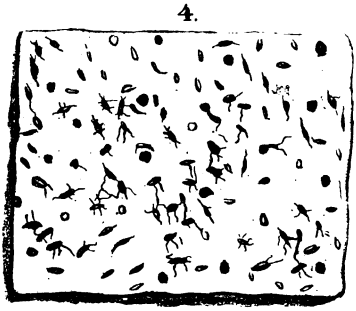
4



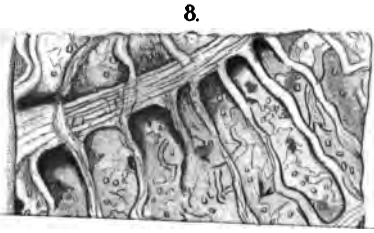
8



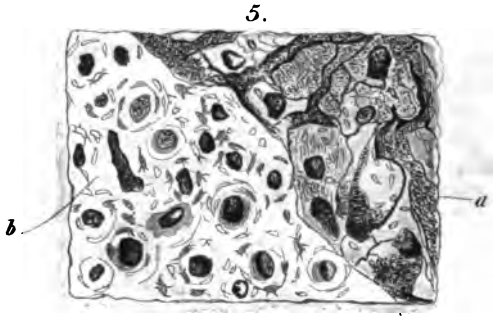
4.



8.

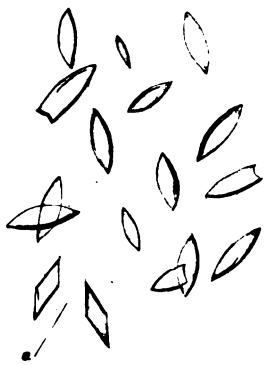


5.



6.

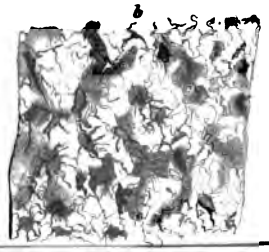
4.

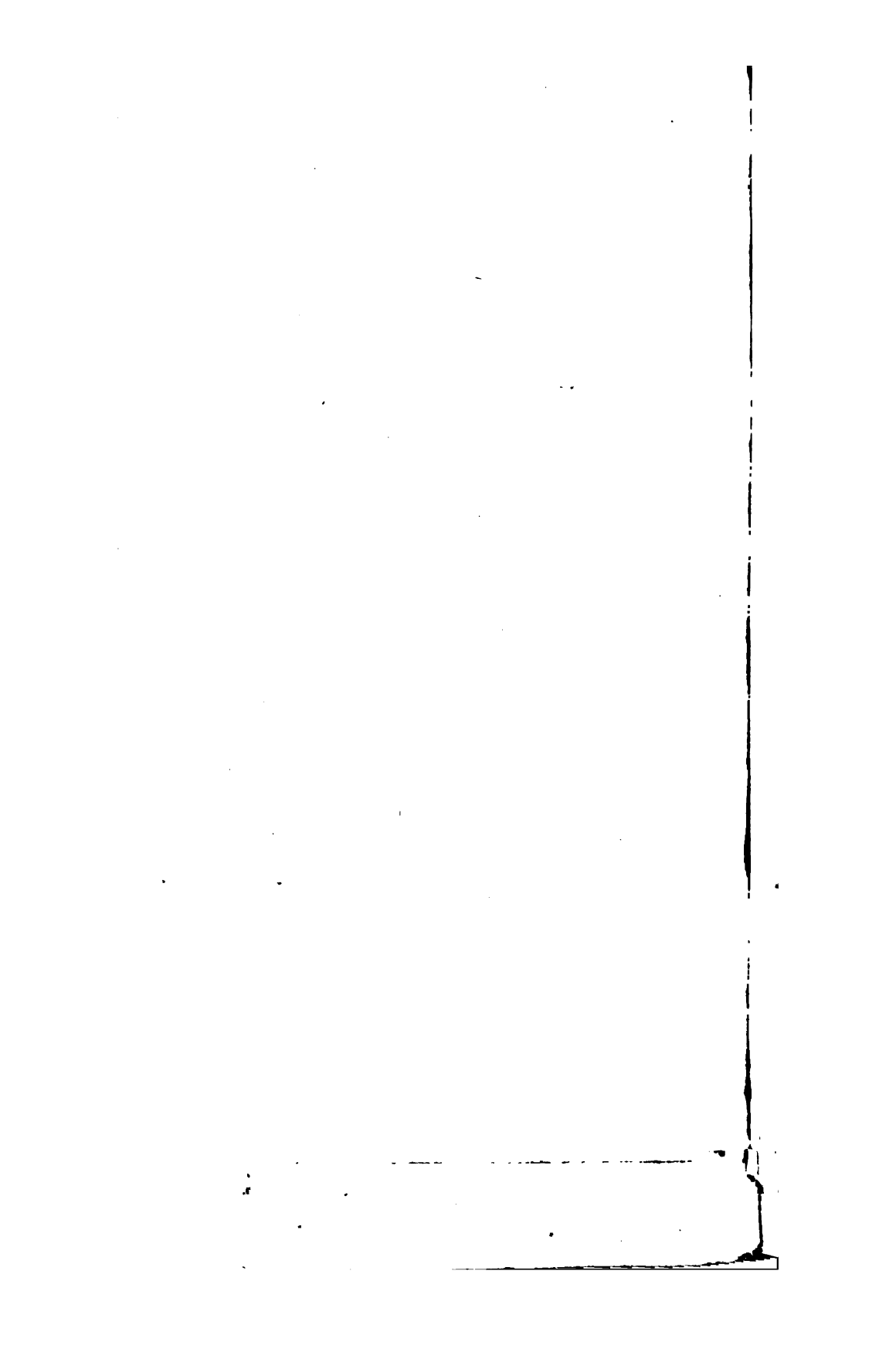


7.

a

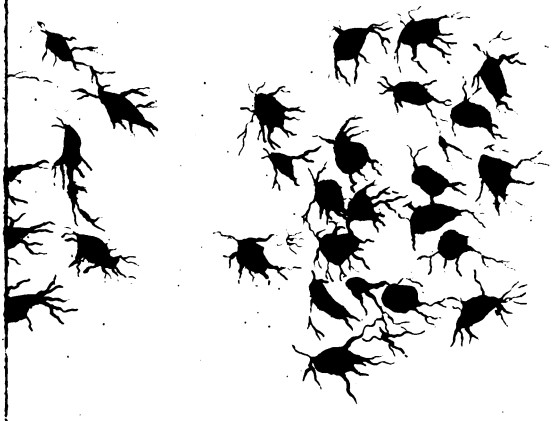
b



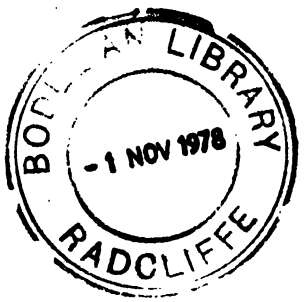


V.

4.



8.


BODLEIAN LIBRARY
- 1 NOV 1978
RADCLIFFE

SOLUTIONS TO EXAMINATION PAPERS IN CHEMISTRY

STEWART & SONS
EDUCATIONAL PUBLISHERS

6000320521

INORGANIC CHEMISTRY.
AND
ORGANIC CHEMISTRY.

Stewart's Educational Series.

SCIENCE AND ART DEPARTMENT, SOUTH KENSINGTON.

CHEMISTRY.

Organic and Inorganic, Elementary and Advanced, worked out in full as Models.

BY

G. N. STOKER, F.I.C., F.R.M.S., AND E. G. HOOPER,

ANALYSTS IN THE LABORATORY, SOMERSET HOUSE.

LONDON:

BODLEIAN LIBRARY
19JAN85
OXFORD.

ERRATA.

INORGANIC.

Page 6, 9th line from bottom, *for* 'argentic nitrate' *read* 'argentic chloride.'

„ 7, after 'above-mentioned gases' on line 9, *insert* 'except nitric oxide, which is converted into tri- and tetra-oxides of nitrogen.'

„ 7, 5th line from bottom, '$2SH_2 + 4O_2 = 2SOH_2$' *should be* '$2SH_2 + 4O_2 = 2SO_4H_2$.'

„ 25, line 15, *for* '$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2$' *read* '$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$.'

„ 26, last letters of page, '28H' *should be* '28HI.'

„ 58, line 4, *for* 'tarred' *read* 'tared.'

„ 89, question 6, second equation, *for* '$CaCl$' *read* '$CaCl_2$.'

„ 90, question 8, '::100 : 48 per cent. oxygen' *should be* '::100 : 39·22 per cent. oxygen.'

„ 98, answer to question 4, *add* '1871.'

„ 98, answer to question 6, first equation, '$CaCl_2$' *should be* '$5CaCl_2$.'

ORGANIC.

Page 7, question 10, last equation, 'Na_2SO_2' *should be* 'Na_2SO_4.'

„ 9, question 3, second equation, 'HO_2' *should be* 'H_2O.'

„ 30, question 3, 'question 11, Elementary, 1877' *should be* 'question 12.'

„ 66, question 12, 'question 12, Elementary Organic, and 9, Advanced Organic, 1872,' *should be* '12, Elementary Organic, 1873, and 9, Advanced Organic, 1873.'

„ 73, question 4, line 3, 'answer 1, p. 160' *should be* 'answer 1, p. 7.'

„ 74, question 8, $\begin{cases} CH_3 \\ CO(C_2H_8O) \end{cases}$ *should be* $\begin{matrix} CH_3. \\ CO(C_2H_5O). \end{matrix}$

„ 89, last line, $\begin{cases} CH_2Cl \\ CHCl \end{cases}$ *should be* $\begin{cases} CH_2Cl. \\ CH_2Cl. \end{cases}$

„ 91, question 2, reference should be to 'answer 4, p. 72, and answer 1, p. 63.'

„ 92, answer 4, 'carbonic hydride' *should be* 'carbonic anhydride.'

„ 94, question 9, 'question 9, 1873' *should be* 'question 9, Advanced, 1873.'

„ 102, question 8, 'question 3, Advanced Organic, 1870' *should be* 'question 4, Advanced, 1872, p. 32.'

REGULATIONS OF THE SCIENCE AND ART DEPARTMENT.

THE following is a general outline of the action of the Science and Art Department in regard to Science Schools :—

In order to place a Science School in connection with the Science and Art Department, an approved committee, consisting of at least five well-known and responsible persons, must be formed.

The aid is given in the form of—Public examinations, in which Queen's prizes and medals are awarded, held at all places complying with certain conditions; payments on results as tested by these examinations; scholarships and exhibitions; building grants; and grants towards the purchase of fittings, apparatus, etc.

The examinations are held about the month of May, under the superintendence of local committees and local officers. The examination papers are prepared by the professional examiners in London. And the examination in each subject is held simultaneously over the whole kingdom.

A packet of examination papers is sent to a specially appointed custodian, and the superintendents of the examination open it in the presence of the candidates. The superintendents are responsible that no unfair means are used in working the papers, and that the rules of the Department are strictly complied with.

The subjects are divided into three stages, and a separate

Advanced, and Honours—there are two grades of success, first and second class. The Elementary and Advanced Stages are for the ordinary Science Schools. The Honours examination is of a very advanced character.

Any person, however taught, may be examined.

Queen's prizes, consisting of books or instruments, are given to all candidates who obtain a first class in either the Elementary or the Advanced Stage, and bronze medals to those who obtain a first class in Honours. *Bonâ fide* students in Science Schools are alone eligible for prizes.

Payments are made on the results of the May examination on account of the instruction of students of the industrial classes, or of their children. The payments are—£2 for a first class and £1 for a second class in the Elementary and in the Advanced Stage, and £2 and £4 for a second and first class respectively in Honours. Extra payments are made for attendance in organized Science Schools. Special payments are also made for Practical Chemistry (Rule XXXVII.). The teacher must have given at least 28 lessons to the class, and each student must have received 20 lessons at least.

Any person may qualify himself or herself to earn payments on results, by obtaining a first or second class in the Advanced Stage of the class examination, or by passing in Honours.

This examination is dispensed with when the candidate has taken a degree at one of the Universities of the United Kingdom, and in certain other cases.

To assist in the instruction of deserving students, aid is given in the creation of two forms of scholarship in connection with elementary schools.

(*a*) In the *Elementary School Scholarship*, £5 are granted to the

year and subscribe £5 for that purpose. The payment of £5 by the Science and Art Department is conditional on the scholar passing in some branch of Science at the next May examination.

(*b*) In the *Science and Art Scholarship*, which is of a more advanced character, a similar contribution of £5 is required on the part of the locality, and a grant of £10 is made by the Department towards the maintenance, for one year, of the most successful pupil or pupils in elementary schools who have passed certain examinations in Science and in Drawing.

In the first case the scholar must be from 12 to 16, and in the latter from 12 to 17 years of age. One scholarship is allowed per 100 pupils in the school. Thus a school with 50 pupils may have one scholarship, a school with 150 pupils two scholarships.

There are also two forms of exhibitions. These are :—

(*a*) *Local Exhibitions* to enable students to complete their education at some college or school where scientific instruction of an advanced character may be obtained. Grants of £25 per annum for one, two, or three years are made for this purpose, when the locality raises a like sum by voluntary subscriptions. And if the student attend a State school, such as the Royal School of Mines in London, the Royal College of Chemistry in London, or Royal College of Science in Ireland, the fees are remitted. The exhibition must be awarded in competition.

(*b*) *Royal Exhibitions* of the value of £50 per annum, tenable for three years, to the Royal School of Mines, London, and the Royal College of Science, Dublin, are given in competition at the May examinations. Six are awarded each year—three to each institution.

three years, is also in part determined by the results of the May examinations.

A grant in aid of a new building, or for the adaptation of an existing building, for a School of Science may be made at a rate not exceeding 2s. 6d. per square foot of internal area, up to a maximum of £500 for any one school, provided that certain conditions are complied with, and that the school be built under the Public Libraries and Museums Act, or be built in connection with a School of Art, aided by a Department building grant.

A grant towards the purchase of fittings, apparatus, diagrams, etc., of 50 per cent. of their cost is made to Science Schools.

SYLLABUS OF THE EXAMINATIONS.

INORGANIC CHEMISTRY.

THE following is the Syllabus of the examinations in Inorganic Chemistry.

Students are at liberty to use any recognised system of nomenclature or notation.

FIRST STAGE OR ELEMENTARY COURSE.

Pupils presenting themselves for examination will be expected to possess a knowledge of the following subjects:—

Illustrations and examples of chemical action. Indestructibility of matter. Simple and compound substances. Laws of chemical combination in definite and multiple proportions. Dalton's atomic theory. Principles of chemical nomenclature. Symbolic notation. Formulæ and equations. Calculation of the quantities by weight taking part in reactions. Division of elements into metals and non-metals. Graphic notation so far as is necessary to explain the constitution of the following compounds. Hydrochloric acid, Water, Sulphuretted hydrogen, Ammonia, and Carbon dioxide (Carbonic anhydride).

French and English weights and measures. Calculation of the weight and volume of gases at the standard temperature and pressure.

Hydrogen.—Its preparation and properties.

Chlorine.—Its preparation and properties. Hydrochloric acid; its preparation and properties, also its analysis and synthesis.

Oxygen.—Its preparation and properties.

Ozone or Allotropic Oxygen.—Its preparation, properties, and constitution.

Water.—Its formation, properties, and composition. Deter-

Hydrogen Dioxide or Hydroxyl.—Its preparation and properties.

Sulphur.—Its properties, occurrence in nature, and allotropic modifications. Sulphuretted hydrogen, mode of preparation, properties, and composition of. Oxides of sulphur, modes of preparation, properties, and composition of. Sulphurous acid and the sulphites. Sulphuric acid and the sulphates, properties, and composition of, tests. Properties common to acids in general.

Nitrogen. — Preparation and properties. Nitrous and nitric oxides, composition, properties, and mode of preparation. Nitric acid and the nitrates. Composition, properties, and tests. Ammonia, composition, preparation, and properties. The atmosphere, its constitution; effects of animal and vegetable life upon it. Its composition as regards oxygen and nitrogen, and how determined.

Carbon.—Occurrence in nature, allotropic forms of; properties of. The two compounds of carbon and oxygen. Carbonates, composition and properties of.

The following Extract from a Report by Dr. Frankland is given for the information of Teachers and Students:—

In conclusion, I have to state that it would, in my opinion, be desirable to call the attention of such Science teachers as give instruction in Chemistry, to the circumstance, that the unsatisfactory results of the examinations in the Elementary Stage of Inorganic Chemistry are obviously due chiefly to the want of sufficient experimental illustrations in the classes. It would be well to bring to the notice of such teachers that the performance of the following experiments, at least, ought to be witnessed by every pupil who comes up in the Elementary Stage, and that for the future it will be assumed that such has been the case.

Chemical Action.

1. Ignition of platinum wire and of magnesium wire in air to show effect of chemical action in the second case.

2. Ignition of phosphorus by red-hot bar of iron placed at a distance of several inches.

3. A glass rod moistened with concentrated sulphuric acid held close to a small heap of a mixture of sugar and potassic chlorate produces no effect, but inflames the mixture as soon as the rod is brought into actual contact with it.

4. Mechanical mixture and chemical combination, illustrated by intimate mixture of sulphur and iron and ferrous sulphide.

5. Iron reduced by hydrogen burnt on scale-pan of balance to show increase of weight on oxidation.

6. An example of chemical union :—Combination of hydrogen and chlorine by heat.

7. Chemical displacement :—Precipitation of copper from a solution of cupric sulphate by a bright plate of iron.

8. Mutual chemical exchange :—Add solution of potassic iodide to solution of mercuric chloride.

9. Resolution of a compound into its elements, or into two or more less complex compounds :—(*a*) Heat mercuric oxide and show oxygen and mercury produced; (*b*) Electrolysis of water, with demonstration of properties of the separated gases.

Hydrogen.

1. Preparation of hydrogen by the action of sodium on water.

2. Preparation and collection of hydrogen from zinc and dilute sulphuric acid.

3. Burn jar of hydrogen, mouth downwards, and another with the mouth upwards.

4. Pour hydrogen upwards from one jar into another.

5. Extinguish a burning taper in hydrogen.

Chlorine and Hydrochloric Acid.

1. Preparation and collection of chlorine from manganic oxide and hydrochloric acid.

2. Bleach carmine paper in chlorine gas.

3. Electrolysis of solution of hydrochloric acid. Collect the gases separately and show their properties.

4. Burn jet of hydrogen in chlorine.

5. Prepare hydrochloric acid gas from common salt and sulphuric acid. Collect over mercury or by displacement of air.

6. Extinguish taper in hydrochloric acid gas. Show action on litmus paper.

7. Show solubility of hydrochloric gas in water.

Oxygen.

1. Prepare and collect oxygen from (*a*) mercuric oxide, (*b*) potassic chlorate, (*c*) a mixture of potassic chlorate and manganic oxide.

2. Burn a taper in oxygen, and show rekindling from glowing wick.

3. Combustion of charcoal, sulphur, and phosphorus in oxygen.

4. Combustion of bundle of steel wire in stream of oxygen.

Ozone.

1. Show formation of ozone by action of moist phosphorus upon air.

2. Show action of ozonized air upon paper imbued with starch and potassic iodide.

Hydrogen dioxide.

1. Preparation of hydrogen dioxide by passing a stream of carbon dioxide through water containing baric peroxide in suspension.

2. Heat hydrogen dioxide in test tube, and show evolution of oxygen.

3. Add argentic oxide to hydrogen dioxide, and show production of oxygen and metallic silver.

4. Wash, with solution of hydrogen dioxide, paper discoloured with plumbic sulphide.

5. Wash, with solution of hydrogen dioxide, white oil paint similarly discoloured.

Water.

1. Explosion of mixture of oxygen and hydrogen, preferably in soap-bubbles.

2. Electrolysis of water acidulated with sulphuric acid, collection of the gases separately.

3. Show formation of water from a jet of hydrogen burning in oxygen.

4. Show neutral reaction of water.

5. Show solvent action of water on glauber salt and production of crystals on evaporation.

Sulphur.

1. Prepare plastic sulphur.

2. Melt sulphur in test tube, and show changes as the temperature increases.

3. Prepare and collect sulphuretted hydrogen from ferrous sulphide and dilute sulphuric acid.

4. Burn jet of sulphuretted hydrogen, and hold over the flame a glass rod moistened with ammonia.

5. Show acidity of sulphuretted hydrogen. Decompose sulphuretted hydrogen by chlorine.

6. Pass sulphuretted hydrogen through an aqueous solution of each of the following substances: arsenious acid, cupric sulphate, plumbic acetate, tartar emetic, and zinc sulphate.

7. Prepare sulphur dioxide by the action of copper upon sulphuric acid. Collect over mercury or by displacement.

8. Show action of sulphur dioxide on litmus paper.

9. Condense sulphur dioxide in glass tube immersed in a mixture of pounded ice and salt.

10. Immerse burning taper in sulphur dioxide.

11. Demonstrate solubility of sulphur dioxide in water.

12. Bleach infusion of rose leaves by sulphurous acid, and then restore the colour by addition of dilute sulphuric acid.

13. Convert sulphurous into sulphuric acid by, first, exposing aqueous solution to the air; and, second, by heating its aqueous solution with nitric acid.

14. Demonstrate the formation of sulphur trioxide by passing sulphur dioxide and oxygen over ignited spongy platinum.

15. Show the formation of sulphuric acid by the direct union of sulphur dioxide and hydric dioxide.

16. Prepare sulphuric acid by mixing sulphur dioxide, oxygen or air, nitric peroxide, and steam in a flask.

17. Add one volume of concentrated sulphuric acid to two volumes of strong syrup of white sugar placed in a capacious vessel.

Acid and Alkali.

1. Show by test papers alkalinity of solution of potash, acidity of solution of hydrochloric acid, and neutrality of liquid produced by the mixture of these solutions in suitable proportions.

Nitrogen—Oxides of Nitrogen.

1. Prepare nitrogen by burning phosphorus in atmospheric air.

2. Prepare and collect nitrogen from ammonic nitrite, or from a mixture of potassic nitrite and ammonic chloride.

3. Prepare and collect nitrogen by passing chlorine into excess of strong solution of ammonia.

4. Immerse a burning taper in nitrogen.

5. Pass electric sparks through air in a small vessel containing litmus paper.

6. Show neutrality of nitrogen.

7. Prepare and collect nitrous oxide from ammonic nitrate. Show production of ammonic nitrate from nitric acid and ammonic carbonate.

8. Show that feebly burning sulphur is extinguished in nitrous oxide, and that sulphur strongly ignited continues to burn in the gas with augmented brilliancy.

9. Immerse a burning taper in nitrous oxide.

10. Prepare and collect nitric oxide from copper and nitric acid.

11. Add nitric oxide to air in a jar over water.

12. Immerse a burning taper in nitric oxide.

13. Show that feebly burning phosphorus is extinguished in nitric oxide, and that strongly ignited phosphorus burns in it brilliantly.

14. Prepare nitric acid from potassic nitrate and sulphuric acid.

15. Pour nitric acid upon copper clippings.

16. Deflagrate a mixture of nitre and charcoal.

17. Add strong nitric acid to gold leaf. Add strong hydrochloric acid to gold leaf.

18. Add the last two together, and show that the gold leaf disappears.

Ammonia.

1. Prepare gaseous ammonia from a mixture of ammonic chloride and slaked lime.

2. Collect over mercury or by displacement.

3. Solubility of ammonia in water.

4. Immerse a taper in gaseous ammonia.

5. Burn a stream of gaseous ammonia at the end of a hot tube.

6. Show alkalinity of ammonia.

7. Show volatility of ammonic chloride.

8. Show production of ammonic chloride from gaseous ammonia and hydrochloric acid gas.

Carbon—Oxides of Carbon.

1. Preparation from charcoal from wood in test tube.

2. Show crust upon lime-water after exposure to air.

3. Add hydrochloric acid to pieces of marble, and show that carbon dioxide is evolved.

4. Breathe through lime-water.

5. Burn candle in glass cylinder filled with air, and show formation of carbon dioxide by lime-water.

6. Prepare and collect carbon dioxide from limestone, chalk, or marble and hydrochloric acid. Show that soap-bubbles filled with air float on carbon dioxide.

7. Pour solution of litmus into jar of carbon dioxide.

8. Immerse lighted taper in jar of carbon dioxide.

9. Pass carbon dioxide through an iron tube filled with charcoal, heated to redness. Show the inflammability of the carbon monoxide produced.

10. Prepare and collect carbon monoxide from a mixture of sulphuric acid and yellow prussiate of potash.

11. Inflame jar of carbon monoxide and immerse lighted taper in the gas.

12. Agitate lime water with carbon monoxide, and show that no turbidity is produced; inflame the gas, agitate again, and demonstrate the production of carbonic anhydride.

I would strongly urge upon all teachers the great importance of requiring their pupils to take notes during lectures or class lessons, and of themselves looking over and revising these notes as frequently as possible. This is a most valuable adjunct to teaching; the general character of the papers, however, worked in the Elementary Stages of Inorganic and Organic Chemistry convinces me that its practice is not sufficiently adopted. A pupil who is made to take notes not only has the lecture or lesson much more firmly fixed in his mind, but he acquires the habit of expressing his ideas in writing, and will, on this account alone, be much more likely to work a satisfactory paper in the annual examination. A large proportion of the Elementary papers create in my mind a strong impression that the candidates are, for the first time in their lives, attempting to express their ideas in writing.

Pupils ought also to be required to write out at home an abstract of each lecture or lesson from the notes which they have taken whilst the lecture or lesson was in progress.

Payments are made on the results of instruction in Practical Chemistry. In the Elementary Stage this knowledge will be tested by a special paper of questions set at the same time that the examination is held in the Advanced and Honour Stages

of Practical Chemistry. The course of laboratory instruction to which the questions will be confined, will be the preparation of the elements and compounds above enumerated, and the methods of experimentally demonstrating their properties. These questions will, as much as possible, be so framed as to prevent answers being given by pupils who have obtained their information merely from books and oral instruction. Any student on whom it is intended to claim payments in this Stage may be called on by the Inspector of the Department, when visiting the laboratory, to repeat some of the experiments specified in the foregoing syllabus which he has had the opportunity of witnessing.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

In addition to the foregoing subjects, pupils presenting themselves for the Advanced examination will be assumed to have received instruction in the following :—

The experimental methods by which the composition of the following bodies have been accurately determined :—Water, atmospheric air, hydrochloric acid, ammonia, the gaseous oxides of nitrogen, the oxides of carbon, sulphuretted hydrogen.

Laws of gaseous combination of elements and compounds, reduction of gaseous volumes to standard pressure and temperature. Calculation of quantities by volume and by weight.

Atoms and molecules, atomic and molecular weights. Atomic and molecular formulæ and equations. Specific heat and atomic heat of the elements. Graphic or constitutional formulæ. Atomicity of the elements. Compound radicals. Classification of the metals.

Water.—Causes of permanent and temporary hardness in. Modes of softening. Suitability for domestic purposes. Determination of composition of water by weight and by volume.

Atmospheric Air.—Mode of ascertaining exact composition of. Carbon dioxide, amount contained in, and determination of. Aqueous vapour, determination of.

Chlorine.—Theory of bleaching. Composition and preparation of bleaching powder. Oxides and the following oxyacids of chlorine, viz.:—Hypochlorous, chloric, and perchloric acids, preparation, properties, and composition of.

Acids.—Manufacture on the large scale of the following:—Sulphuric, hydrochloric, nitric.

Bromine, and hydrobromic and bromic acids.

Iodine, and hydriodic, iodic, and periodic acids.

Fluorine.—Hydrofluoric acid.

Phosphorus, and its allotropic modifications, its hydrides, chlorides, and oxides. Phosphoric acids and the phosphates. Hypophosphorous and phosphorous acids.

Arsenic, and its hydrides, chlorides, and oxides. Arsenious and arsenic acids. Arsenites and arsenates. Detection of arsenic.

Boron, its occurrence and allotropic modifications. Boron trioxide. Boric acid.

Silicon, and silica. Silicic acid. Silicon hydride, silicon fluoride. Names and formulæ of some of the more important silicates (mineral).

The Monad Metals, especially potassium, sodium, silver, and their more important compounds. Manufacture of soda-ash, soda-crystals, and caustic soda.

The Dyad Metals.—Mercury, cadmium, copper, zinc, magnesium, barium, strontium, calcium, and their most important compounds.

The chief properties of the following metals, and the composition, preparation, and properties of their more important compounds:—Antimony, bismuth, gold, aluminium, platinum, lead, chromium, manganese, iron, cobalt, and nickel.

The knowledge of Practical Chemistry required to obtain the payments under § XXXVII. of the Directory will in this stage be tested by the actual qualitative analysis of salts which may contain any or all of the following constituents:—Potassium,

sodium, ammonium, magnesium, calcium, strontium, barium, aluminium, chromium, zinc, manganese, iron, cobalt, nickel, arsenic, antimony, tin, cadmium, copper, bismuth, mercury, lead, silver, hydrosulphuric acid, hydrochloric acid, hydriodic acid, nitric acid, chloric acid, boric acid, carbonic acid, hydrofluoric acid, phosphoric acid, silicic acid, and sulphuric acid.

HONOURS—INORGANIC.

In addition to the above, candidates are expected to possess a knowledge of the following subjects :—

The properties of all the elementary bodies and their more important combinations (with the exception of the organic compounds).

Classification of the elements. Relations between quantivalence and atomic weight. Isomorphism. Specific and atomic volumes. Atomic heat. Constitution of salts. Theory of normal acid and basic salts.

The thermal phenomena of chemical combination. Thermal unit. Heat of combustion. Absolute thermal effect, and its equivalent in mechanical effect. Theory of flame. Cause of luminosity. Principles of spectrum analysis as applied to the determination of the composition of terrestrial matter. Dissociation. Diffusion of gases. Law of electrolysis.

The knowledge of Practical Chemistry required to obtain the payments under § XXXVII. of the Directory will in this examination be tested by the actual qualitative and quantitative analysis of complex mixtures.

No candidate who does not pass this Practical Examination can obtain a class in Honours.

PAPERS IN CHEMISTRY ANSWERED IN FULL.

SCIENCE AND ART DEPARTMENT, 1870.

ELEMENTARY—INORGANIC.

1. Explain how you would demonstrate experimentally that water is formed by the combustion of hydrogen in air.

The formation of water on the combustion of hydrogen in air, may be simply demonstrated by inverting a dry, cold glass vessel over a jet of the burning gas. Moisture will appear on the inside of the vessel from the condensation of the steam which has thus been formed. If instead of glass we employ a metal vessel,—say of copper,—we may obtain a sufficient quantity to demonstrate that it is indeed water, if we take the precaution to keep the outside of the vessel cool by allowing ice-cold water to circulate around its exterior.

2. What is meant by the atomicity or equivalence of an element? Give the atomicity of all the non-metallic elements.

The atomicity or equivalence of an element is its atom-fixing power, or the expression of the number of bonds by which it attaches itself, or may be attached to other elements. Thus hydrogen has but one 'bond,' peg, or attaching point; it is a monad element. But oxygen has two bonds; it is a dyad. Therefore, in the case of hydrogen burning in air to form water, the hydrogen atoms have to go in pairs to seize upon an atom of oxygen; and this fact is expressed by the formula of the product of their combination, OH_2, where one atom of oxygen is united with two atoms of hydrogen. We represent this more clearly by graphic expression. Hydrogen is represented thus: H—; oxygen, —O—; water, H—O—H. Again, in hydrochloric acid a single atom of hydrogen unites with a single atom of chlorine, both being monad elements, and their union is graphically expressed thus: H—Cl. Similarly, a triad element, boron, pos-

sesses the power of uniting with three monad atoms, whilst others are tetrad, pentad, and hexad in their character. The full atomicity of a polyad element is not, however, displayed in all of its compounds—that is to say, a tetrad element, like carbon, may combine either with four monad elements, as in marsh gas, CH_4, or two of its bonds may be latent, as in carbonic oxide, CO; but whenever any bonds of an element are latent, it is observed that they are always so in pairs; they combine with each other, and we graphically express this, in the case of carbonic oxide, thus: $\triangleright C = O$. The non-metallic elements are classed according to their atomicities as follows:—

Monads, . .	H, F, Cl, Br, I.	Tetrads, . .	C, Si.
Dyads, . .	O.	Pentads, . .	N, P.
Triads, . .	B.	Hexads, . .	S, Se.

8. What do you understand by the terms 'element,' 'oxide,' 'metal,' and 'non-metal'?

An element is a 'substance out of which it is impossible to obtain by any known process two or more essentially different kinds of matter.' *An oxide* is a compound of oxygen with another element. By a *metal* I understand an element of a solid or liquid form at ordinary temperatures, opaque to light, possessing metallic lustre, and the property of conducting heat and electricity. A *non-metal* wants these properties, or some one or more of them, or possesses them to only a limited extent. The division of elements into metals and non-metals is, however, an arbitrary one, there being no precise line of demarcation between them.

4. One litre of nitrogen gas, measured at 0° C, and 760 m.m. mercurial pressure, weighs 14 criths; what is the weight in grains of one cubic metre of the same gas measured at the same temperature and pressure?

A cubic metre = 1000 litres, a crith = 0·0896 grams, a gram = 15·4323 grains; therefore

$$0{\cdot}0896 \times 14 \times 1000 \times 15{\cdot}4323 = 19358{\cdot}277 \text{ grains.}$$

5. Mention the composition of ozone, state its properties, and describe how you would prepare it.

Ozone is condensed oxygen, the molecule containing three atoms instead of two, as in the ordinary oxygen molecule, and it is represented by the formula O_3. Ozone is a colourless gas, possess-

ing the peculiar odour observed near an electric machine when at work, and capable of being absorbed by oil of turpentine. It is powerfully oxidizing, rapidly seizing upon and burning up organic substances, to which property is to be ascribed the beneficial effects of its presence in the atmosphere of country and seaside places. It also rapidly oxidizes silver and mercury at ordinary temperatures, and especially when moist. Heated to 290° C., ozone is broken up into ordinary oxygen, and increases in bulk. It sets free iodine from potassic iodide, and its presence is usually detected in this way by the action of the freed iodine upon prepared starch paper. Ozone may be prepared—

(1) By passing electric sparks through air or oxygen. In Siemens' apparatus a long, narrow tube, coated on the inside with tinfoil, is inserted in a larger tube similarly coated on the outside. The two coatings being connected with an induction coil, dry oxygen is passed through the space separating the two tubes, and in this way about 12 per cent. of ozone is produced.

(2) By suspending phosphorus for a few hours, at the ordinary temperature, in a bottle filled with moist air.

(3) By decomposing dilute sulphuric or chromic acid by an electric current.

6. How would you demonstrate experimentally the composition of water and of air?

To demonstrate the composition of *water*, I provide myself with a glass vessel open at the top, and having an orifice at its lowest part closed with a cork, through which run two platinum wires. Having filled this vessel with water, slightly acidified by the addition of a few drops of sulphuric acid, I take two large test-tubes, fill them with the same acidified water, and invert them over the ends of the two platinum wires which pass through the cork. I then connect the outer ends of the platinum wire with the positive and negative poles of a Grove battery. An immediate evolution of gas takes place. Bubbles rise from the free ends of the platinum wire, and, displacing the water in the test-tubes, fill them with colourless, transparent gas. But it is observed that the gas in one tube is evolved twice as rapidly as that in the other; and on examining that gas which is generated in largest quantity, it is found to possess all the characteristics of hydrogen; whilst the gas in the other tube, in an equally clear manner, proclaims itself on examination to be oxygen. Thus it is shown that electricity splits up water into two gases, oxygen

and hydrogen, and that there is twice as much in bulk of the latter as of the former generated in the same time. To prove that this is all that is to be obtained from water, we, by an independent experiment, prepare some pure hydrogen and oxygen, and taking a certain quantity of the latter gas, we mix with it, in a eudiometer, twice its bulk of hydrogen, and explode the mixture by passing an electric spark through it. It is immediately observed that the two gases have combined to form a drop of water, and on opening the eudiometer under mercury, the complete disappearance of the gases is manifested by the mercury rising into and filling the eudiometer, lifting on its surface the drop of water formed by the union of the oxygen and hydrogen. Thus analytically and synthetically we prove water to be made up of these two gases, with two volumes of hydrogen to one of oxygen, and we represent its formula by OH_2.

To demonstrate the composition of *air*, I provide myself with a bell-jar having an opening at the top, which may be closed with a stopper or cork; and also with a shallow vessel containing a little water, on the surface of which I float a small piece of phosphorus. Having ignited the phosphorus by touching it with a red-hot wire, I immediately cover it with the bell-jar. White fumes are evolved by the burning phosphorus, which after a while are all absorbed by the water; and it is then observed that the latter has risen somewhat into the bell-jar, and stands at a higher level under it than without it. I next lower a lighted taper into the jar, and find that it is immediately put out, and that the gas which thus refuses to support the combustion of the taper does not take fire; it is not combustible. Other tests show it to correspond in every way with nitrogen, and we thus prove nitrogen to be one of the constituents of atmospheric air with which the jar was at first filled. But as ordinary air supports combustion, it is evident, as well from the diminished bulk of the gas which the bell-jar contains, as from the fact that it extinguished the burning taper, that something has been removed from the air with which we started. We know that oxygen is the great supporter of combustion, and having carefully observed the proportionate volume which disappears in such an experiment as I have just described, we come to the conclusion that 100 volumes of air are made up of 21 volumes of oxygen and 79 volumes of nitrogen. I make a mixture of oxygen and nitrogen in these proportions, and it proves to possess all the properties of air; it supports life and

combustion, a given volume has the same weight as an equal volume of air, and a chemical examination shows it to possess properties similar to those characterizing atmospheric air. In addition to oxygen and nitrogen, there are likewise commonly found in air very small quantities of certain compound gases; but these may be considered as accidental constituents, even though a trace of carbonic anhydride is universally present in the atmosphere.

7. Classify the following substances into elements and compounds:—

Epsom salts	Calomel	Iodine
Copper	Nitre	Lead
Bronze	Tin	Brass
Chalk	Graphite	Diamond.

Elements.	*Compounds.*
Copper, tin, graphite.	Epsom salts, bronze, chalk.
Iodine, lead, diamond.	Calomel, nitre, brass.

8. Give the names of the substances denoted by the following chemical formulæ:—

OH_2	HCl	Cl_2
N_2O_5	B_2O_3	HO_3Cl
O_3	SO_2	NH_3.

OH_2 = Water. N_2O_5 = Nitric anhydride. O_3 = Ozone. HCl = Hydrochloric acid. B_2O_3 = Boric anhydride. SO_2 = Sulphurous anhydride. Cl_2 = Chlorine. HO_3Cl = Chloric acid. NH_3 = Ammonia.

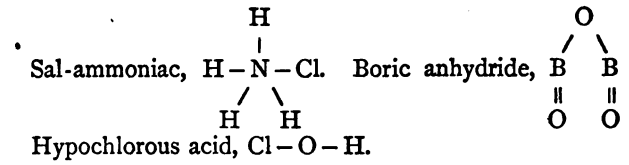
9. Give the symbolic formulæ of the following substances:—

Water	Ozone	Sal-ammoniac
Perchloric acid	Hydroxyl	Boric anhydride
Sulphuric acid	Carbonic anhydride	Hypochlorous acid.

Water, $H-O-H$. Perchloric acid, $Cl-O-O-O-O-H$.

Sulphuric acid, $H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-H$. Ozone, $\begin{matrix} O-O \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$

Hydroxyl, $H-O-O-H$. Carbonic anhydride, $O=C=O$.



10. What is the specific gravity of ammonia, that of hydrogen being taken as unity?

Ammonia = NH_3
Atomic weight of N = 14,
and of Hydrogen = 1;
$\therefore$ $NH_3 = 14 + 3 = 17$.
Specific gravity of $NH_3 = \frac{17}{2} = 8{\cdot}5$.

11. How would you show experimentally that hydrochloric acid consists of hydrogen and chlorine?

If aqueous hydrochloric acid be decomposed in the dark by passing an electric current through it, and the evolved gases be collected in a tube inverted over the platinum terminals, it may be shown that the gas thus obtained consists of a mixture of equal volumes of hydrogen and chlorine. On the tube being opened under a solution of potassic iodide, the latter will be decomposed, the iodine being set free, and the chlorine taking its place in combination with the potassium, whilst the liquid will rise in the tube to its middle point, thus showing that half of the gas has disappeared. The residual gas may be shown to be hydrogen by its burning with the characteristic pale blue and intensely hot flame, whilst it is not a supporter of combustion. The iodine set free from the potassic iodide may be made apparent by the formation of a beautiful blue colour on the addition of a little starch paste; and the chlorine, which has entered into combination with the potassium, may be precipitated as white curdy argentic nitrate. Again, if we take equal volumes of chlorine and hydrogen, mix them in a strong bottle, and expose the mixture to sunlight or strong artificial light, they will combine explosively, forming hydrochloric acid, fuming in the air, and exceedingly soluble in water, whilst the individual or mixed gases of which it is composed are but slightly soluble in that liquid. Thus hydrochloric acid is shown to be resolvable into two gases, hydrogen and chlorine; and *vice versa*, these gases combine to re-form the acid.

12. I add two volumes of oxygen to one volume of each of the following gases; what takes place, and what effect will be produced, if an electric spark be afterwards passed through each of the mixtures?

Chlorine	Nitric oxide
Hydrogen	Carbonic oxide
Sulphuretted hydrogen	Carbonic anhydride.
Nitrous oxide	

No action takes place on the mere addition of oxygen to any of the above-mentioned gases, nor on passing the electric spark is there any change with the chlorine; with the hydrogen there is formed water, and a surplus of oxygen remains; with sulphuretted hydrogen, sulphuric acid, and no gas remains; with nitrous oxide, nitrogen and oxygen, the compound gas being resolved into its elements; nitric oxide gives nitric peroxide, and a balance of oxygen remains; carbonic oxide forms carbonic anhydride with a balance of oxygen, and carbonic anhydride remains unchanged. The reactions are expressed by the following equations:—

$$Cl_2 + 2O_2 = Cl_2 + 2O_2$$
$$2H_2 + 4O_2 = 2H_2O + 3O_2$$
$$2SH_2 + 4O_2 = 2SOH_2$$
$$2ON_2 + 4O_2 = 2N_2 + 5O_2$$
$$N_2O_2 + 2O_2 = N_2O_4 + O_2$$
$$2CO + 4O_2 = 2CO_2 + 3O_2$$
$$CO_2 + 2O_2 = CO_2 + 2O_2.$$

SECOND STAGE OR ADVANCED.

INORGANIC.

1870.

1. What takes place when carbonic anhydride is passed into—1st, Distilled water; 2d, Baryta water; and 3d, water containing some freshly-precipitated calcic carbonate (carbonate of lime)?

When carbonic anhydride is passed into distilled water, it is absorbed to the extent of 1·79 volumes at 0° C., and 760 m.m. pressure, and forms the true carbonic acid, H_2CO_3. Passed into baryta water, it first precipitates baric carbonate, and then, in excess of the gas, this precipitate disappears by the formation of the soluble dihydric dicarbonate. Passed into water containing freshly-precipitated calcic carbonate, the reaction is similar to that in the last case, the carbonate being converted into the soluble dihydric dicarbonate, and the precipitated calcic carbonate disappearing. The reaction in each case is as follows:—

$$(1)\ CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

$$(2)\ CO_2 + H_2BaO_2 = BaCO_3 + H_2O,$$

$$\text{and } BaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ba\begin{Bmatrix} CO_3H_2. \\ CO_3 \end{Bmatrix}$$

$$(3)\ CO_2 + CaCO_3 + H_2O = Ca\begin{Bmatrix} CO_3H_2. \\ CO_3 \end{Bmatrix}$$

2. If you were required to prepare pure ammonia gas, how would you proceed, and what apparatus would you employ?

Providing myself with a glass flask, some lime, and ammonic chloride, I would heat in the flask a mixture of the ammonic chloride with excess of lime, and passing the evolved gas through a cylinder filled with small pieces of quicklime to free it from moisture, collect it in another glass flask or bottle by upward displacement. The gas thus obtained would be pure ammonia. The reaction is expressed as below—

$$CaO + 2NH_3HCl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

3. What is an alum? Give the names and formulæ of the different kinds of alum.

An alum is a double salt of sulphuric acid, with aluminium, chromium, or manganese, and potassium, sodium, or ammonium, crystallizing in octahedra, and containing 24 molecules of water of crystallization. The following are the best known of these compounds:—

Common or potassium alum, .	$K_2Al_24SO_4$, $24H_2O$.
Sodium alum, ...	$Na_2Al_24SO_4$, $24H_2O$.
Ammonium alum, . . .	$(H_4N)_2Al_24SO_4$, $24H_2O$.
Iron alum, ...	$K_2Fe_24SO_4$, $24H_2O$.
Chromium alum, . . .	$K_2Cr_24SO_4$, $24H_2O$.
Manganese alum, . . .	$K_2Mn_24SO_4$, $24H_2O$.

4. What are empirical, rational, and constitutional formulæ? Give examples of each.

An empirical formula is one which expresses in the simplest manner the elements which enter into the composition of a body, and their relative atomic proportions; a rational formula expresses the number and kind of atoms united together to form a molecule of any given substance; and a constitutional formula expresses the atomic composition of a molecule in number, kind, and internal arrangement or grouping of its elements. As an example of these several kinds of formulæ, we may take common alum freed of its water of crystallization, of which the empirical formula is $KAlS_2O_8$, the molecular formula is $K_2Al_2S_4O_{16}$, and the constitutional formula is $(KO)_2\ (Al_2O_6)\begin{cases} SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \\ SO_2 \end{cases}$

5. What is the action of a red heat upon the following substances, placed so as to prevent their contact with air:—

$$FeS_2,\ SnS_2,\ PtS_2,\ Au_2S_2,\ As_2S_3?$$

At a red heat out of contact with air, ferrous sulphide is unchanged, stannic sulphide is reduced to stannous sulphide, SnS, and sulphur separates. Platinnic sulphide is likewise reduced, forming platinous sulphide, PtS, and sulphur being set free; auric or gold sulphide is unchanged, and arsenious sulphide sublimes without decomposition.

6. State exactly how you would separate from each other, and individually detect, the following constituents of a solid substance given to you for analysis:—Peroxide of mercury, soda, protoxide of iron, oxide of copper, magnesia, sulphuric acid, and hydrochloric acid.

For the determination of the bases present—mercury, copper, iron, magnesium, and sodium—I would dissolve up a portion of the mixture with hydrochloric acid. Diluting with water the solution thus obtained, and passing a current of sulphuretted hydrogen gas through it, the mercury and copper would be deposited as black sulphides; and on filtering off this precipitate, we shall have isolated these metals from the iron, magnesium, and sodium which will remain in the solution. Proceeding first with the sulphides, we treat our black precipitate with dilute nitric acid, which dissolves out the copper sulphide, leaving untouched the mercury, which is filtered off. To the filtrate I add a solution of potassic ferro-cyanide, which throws down the copper, as the characteristic brown ferro-cyanide of copper. It is thus separated and identified. Returning now to the mercuric sulphide, insoluble in dilute nitric acid, I dissolve it in *aqua regia*, and having neutralized the excess of acid by the addition of ammonia, precipitate the mercury as the beautiful scarlet mercuric iodide by the addition of a little potassic iodide solution; or, instead of adding potassic iodide, I immerse in the liquid a slip of copper foil, upon which the mercury is deposited in its metallic form. Having disposed of the copper and mercury, I now return to the filtrate from which these metals were separated as sulphides, and in which the iron, magnesium, and sodium will be found. After boiling for a few minutes to expel the sulphuretted hydrogen which it had dissolved, I make this solution ammoniacal when the iron is precipitated as hydrate, and is filtered off, dissolved up again by dilute hydrochloric acid, boiled for a few minutes with a little nitric acid to peroxidize the metal, and finally precipitated as Prussian blue by the addition of a little ferro-cyanide of potassium. Thus the iron is identified. The solution from which the iron was precipitated by the addition of ammonic hydrate now contains only magnesium and sodium. To obtain the first, I add to a portion of the solution a little hydric disodic phosphate; a fine white precipitate of phosphate of magnesium is obtained, and we separate and identify magnesium. The other portion of the filtrate we evaporate to dryness, gently ignite to drive off the ammonium salts, and the

sodium will be found as sodium chloride, which can be distinguished from potassium at the blow-pipe by its characteristic bright golden flame. To be sure that the flame is not magnesia or impurity in reagents, dissolve a little of the original in water, filter, and test the filtrate at the blow-pipe. Having disposed of the bases, we turn to the acids, which are sulphuric and hydrochloric. Taking another portion of the mixture, I boil it for some time in a solution of carbonate of soda, and filtering off the insoluble portion, obtain a solution in which to test for these acids. Taking a small portion of this filtrate, I make it slightly acid by the addition of a few drops of hydrochloric acid, and add baric chloride. A heavy precipitate of baric sulphate falls, which is identified by its insolubility in acids and alkalies, and proves the presence of sulphuric acid. Taking another small portion of the carbonate of soda solution, I acidify it with a few drops of nitric acid, and add a little of a solution of argentic nitrate. A white curdy precipitate of argentic chloride is obtained, soluble in ammonic hydrate, insoluble in nitric acid, and turning violet on exposure to sunlight. Thus the hydrochloric acid is separated and recognised.

7. Explain the changes which occur when a current of sulphuretted hydrogen is passed through an aqueous solution of each of the following salts:—

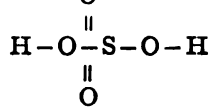
Sulphate of copper — Alum
Protosulphate of iron — Corrosive sublimate
Sugar of lead.

Give equations, and draw graphic formulæ of the products.

Sulphuretted hydrogen passed through an aqueous solution of sulphate of copper gives a precipitate of black copper sulphide, sulphuric acid being set free thus:—

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4,$$

CuS Cu=S, H_2SO_4



Passed through an aqueous solution of protosulphate of iron or alum, sulphuretted hydrogen produces no change. With

corrosive sublimate, mercuric sulphide is formed, hydrochloric acid being set free, as expressed by the following equation:—

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2HCl$$
$$HgS \quad Hg=S, \qquad HCl \quad H-Cl.$$

Passed through an aqueous solution of sugar of lead or acetate of lead, sulphuretted hydrogen precipitates lead sulphide, and sets free acetic acid:—

$$Pb\,(C_2H_3O_2)_2 + H_2S = PbS + 2HC_2H_3O_2$$
$$PbS \quad Pb=S \qquad\qquad H$$
$$|$$
$$HC_2H_3O_2 \qquad H-C-H$$
$$|$$
$$O=C-O-H$$

8. Two volumes of marsh gas, 4 of hydrogen, 1 of nitrogen, and 8 of oxygen, are measured at 0° C. and 760 m.m. mercurial pressure. They are then mixed together and exploded by the electric spark. What is the volume of the gaseous products at the same temperature and pressure, and what would it be at 200° C.?

Two volumes of marsh gas, 4 of hydrogen, 1 of nitrogen, and 8 of oxygen at 0° C. and 760 m.m. pressure will give five volumes at the same temperature and pressure after the mixture has been exploded by the electric spark. The marsh gas, with four volumes of oxygen, will form carbonic anhydride and water; the hydrogen will take two volumes of oxygen, and likewise form water; the nitrogen will be untouched, and two volumes of oxygen will remain. The complete reaction is expressed by the following equation:—

$$2CH_4 + 4H_2 + N_2 + 8O_2 = 2CO_2 + 8H_2O + 2O_2 + N_2.$$

Since gases expand $\frac{1}{273}$d of their volume for each rise in temperature of 1° C., the five volumes above will become 8·66 volumes at a temperature of 200° C., for

as 273 : 473 :: 5 volumes : 8·66 volumes.

9. How much hydrogen by weight and by volume (in litres) is required to reduce 25 grammes of ferric oxide (Fe_2O_3) to metallic iron?

In 25 grammes of ferric oxide there are 7·5 grammes of oxygen, for, 160 being the molecular weight of ferric oxide,

as 160 : 48 :: 25 grammes : 7·5 grammes.

The reduction of ferric oxide to metallic iron will be effected by its oxide combining with the hydrogen to form water, H_2O; therefore the hydrogen required will be in the proportion of two parts by weight to 16 of oxygen, and

as 16 : 2 :: 7·5 grammes of oxygen : 0·9375 grammes of hydrogen.

And one litre of hydrogen at 0° C. and 760 m.m. mercurial pressure weighs 0·0896 grammes; therefore 0·9375 grammes of hydrogen equals 10·46 litres at 0° C., and 760 m.m.

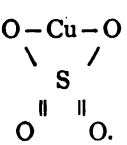
$\left(\frac{0{\cdot}9375}{0{\cdot}0896} = 10{\cdot}46\right)$.

The hydrogen required to reduce 25 grammes of ferric oxide to metallic iron is therefore 0·9375 grammes by weight, or 10·46 litres at 0° C. and 760 m.m. pressure by volume.

10. You have given to you distilled water, oil of vitriol, nitric acid, copper turnings, iron filings, and metallic lead. State what salts you could prepare from these materials, and describe briefly how you would make them. Give their graphic formulæ, and explain the chemical changes by equations.

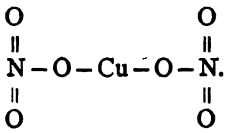
From distilled water, oil of vitriol, nitric acid, copper turnings, iron filings, and metallic lead, I can prepare the following eight salts—namely, copper sulphate and nitrate, ferrous and ferric sulphates and nitrates, and plumbic sulphate and nitrate.

Copper sulphate,



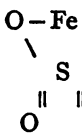
Obtained by heating together water, sulphuric acid, and copper.

Copper nitrate,



By heating together water, nitric acid, and copper.

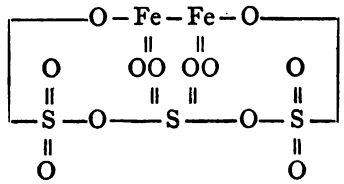
Ferrous sulphate,



By heating together water, sulphuric acid, and iron, as before:—

$$H_2SO_4 + Fe + 7H_2O = FeSO_4, 7OH_2 + H_2.$$

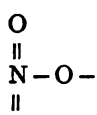
Ferric sulphate,



Prepared by taking a solution of ferrous sulphate, obtained as above, adding to it sulphuric acid, heating, and then peroxidizing the sulphate by the addition of nitric acid until no red fumes are given off. On evaporating the solution, ferric sulphate will remain.

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3 = Fe_23SO_4 + 2H_2O + N_2O_4.$$

Ferrous nitrate,

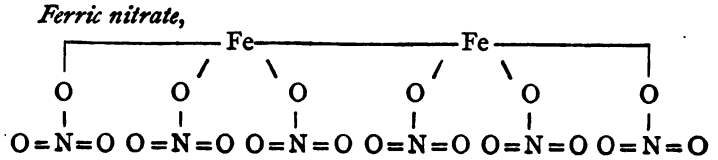


May be prepared by adding nitrate of lead, obtained as below, to a solution of ferrous sulphate.

An interchange of the metals with the acids takes place, the insoluble plumbic sulphate is precipitated, ferrous nitrate remains in solution, and may be obtained as crystals by evaporating in vacuo over sulphuric acid.

$$PbN_2O_6 + FeSO_4 = FeN_2O_6 + PbSO_4.$$

Ferric nitrate,



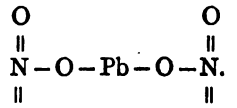
This salt may be obtained by the action of moderately-concentrated nitric acid upon iron, and the crystals will be formed on careful evaporation.

$$Fe + 6HNO_3 = Fe_2 6NO_3 + 3H_2.$$

Plumbic sulphate,

This body will be obtained in the preparation of ferrous nitrate, as above described, and may be separated from the solution of the latter salt by filtration.

Plumbic nitrate,



This salt is prepared by the action of dilute nitric acid upon lead, and crystallizing out the product by evaporation.

$$2HNO_3 + Pb = Pb2NO_3 + H_2.$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1871.

1. You have given to you some sulphur, water, and nitric acid. Describe how you would make sulphuric acid from these materials. (11.)

I first burn a portion of the sulphur in such a manner that the sulphurous anhydride thus formed may be collected and passed into a large flask. In another flask I heat some of the nitric acid, and conduct the products of its decomposition—nitrogen, tetroxide, steam, and oxygen—also into the large flask. Here the sulphurous anhydride combines with the nitrogen, tetroxide, and oxygen to form a white crystalline compound, which, by contact with the steam, is decomposed into sulphuric acid and nitrous anhydride, and the latter compound, uniting with more oxygen, re-forms nitrogen tetroxide, which, in the presence of a supply of air or oxygen, and continued production of sulphurous anhydride, permits the formation of sulphuric acid to proceed continuously, with the decomposition of only a very small quantity of nitric acid to supply the slight waste of nitrogen tetroxide. The exact combinations and decomposition are expressed by the following equations:—

$$2SO_2 + N_2O_4 + O = N_2O_3 2SO_3,$$
$$N_2O_3 2SO_3 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

2. I mix together chlorine and hydrogen, and expose the mixture to sunlight; what happens? At the termination of the experiment I add ammonia to the product. What is the name and formula of the compound formed? (8.)

Chlorine and hydrogen mixed together and exposed to sunlight combines explosively with the production of hydrochloric acid:—

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl,$$

and on the addition of ammonia there is formed ammonic chloride or sal-ammoniac NH_4Cl :—

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl.$$

3. Express in words the meaning of the following equation:—

$$2NH_3 = N_2 + 3H_2. \quad (6.)$$

The equation given expresses the decomposition of ammonia into its constituents, nitrogen and hydrogen, two volumes of the compound being resolved into one volume of the former and three volumes of the latter element. Or, 34 parts by weight of ammonia have been decomposed into 28 parts by weight of nitrogen, and 6 parts of hydrogen.

4. Classify the following substances into elements and compounds :—

Glass	Soda	Silver
Diamond	Hydroxyl	Quicksilver
Lime	Zinc	Borax
Charcoal	Sugar	Chlorine. (6.)

Elements.	Compounds.
Diamond, Charcoal, Zinc, Silver, Quicksilver, and Chlorine.	Glass, Lime, Soda, Hydroxyl, Sugar, and Borax.

5. How much chlorine, by weight (in grammes), and by measure (in cubic centimetres), can I obtain from one litre of hydrochloric acid, measured at 0° C. and 760 millimetres, mercurial pressure? (14.)

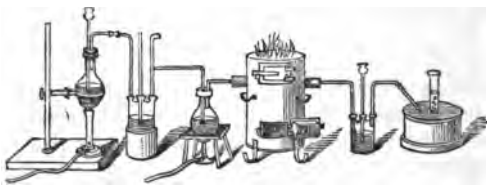
The decomposition of hydrochloric acid is expressed by the following equation :—

$$2HCl = H_2 + Cl_2,$$

that is to say, 2 volumes of hydrochloric acid gas give 1 volume of hydrogen and 1 volume of chlorine, and therefore in the decomposition of 1 litre or 1000 cubic centimetres, we shall obtain 500 cubic centimetres of chlorine. A litre of chlorine weighs $(0{\cdot}0896 \times 35{\cdot}5 =) 3{\cdot}1808$ grammes, and consequently half a litre or 500 cubic centimetres weighs 1·5904 grammes. The decomposition of 1 litre of hydrochloric acid thus furnishes 1·5904 grammes, or 500 cubic centimetres of chlorine at 0° C. and 760 millimetres mercurial pressure.

6. You are required to make oxygen from chlorine and water. Describe exactly how you will do it, and give a sketch of the apparatus which you propose to employ. (14.)

In preparing oxygen from chlorine and water, I employ the



apparatus sketched above. The chlorine is generated in the flask A, washed in the Woulfe's bottle B, passed into flask C containing boiling water, whence it proceeds, mixed with steam, through a porcelain tube filled with pieces of pumice stone, and made red-hot in the furnace D, where the steam is decomposed, the hydrogen combining with the chlorine to form hydrochloric acid, and the oxygen is set free. The mixed gases, together with any undecomposed steam, pass into the second Woulfe's bottle E, which, containing a solution of soda, absorbs the chlorine and hydrochloric acid, and condenses the escaped steam, whilst the oxygen passes on, and is collected at F over water. The equation representing the reaction is as follows:—

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2.$$

7. Draw the graphic formulæ of the following compounds, and mention he atomicity of each element present therein:—

Hydrochloric acid	Nitric acid
Water	Ammonic nitrate
Ammonia	Sulphuretted hydrogen
Carbonic anhydride	Sulphurous acid
Boric anhydride	Sulphuric acid.

Ammonic chloride. (12.)

Hydrochloric acid, H – Cl. Both elements monads.

Water, H – O – H. Hydrogen monad, oxygen dyad.

Ammonia, $\begin{matrix} H \\ | \\ H-N-H \end{matrix}$. Hydrogen monad, nitrogen triad.

Carbonic anhydride, O = C = O. Oxygen dyad, carbon tetrad.

Boric anhydride, $O=B-O-B=O$. Oxygen dyad, boron triad.

Ammonic chloride, $\begin{matrix} & H & H & \\ & \backslash & / & \\ H & - & N & - & Cl \\ & / & \backslash & \\ & H & H & \end{matrix}$ Hydrogen and chlorine monads, nitrogen pentad.

Nitric acid, $\begin{matrix} & & O & \\ & & \| & \\ H & - & N & - & O \\ & & \| & \\ & & O & \end{matrix}$ Hydrogen monad, oxygen dyad, and nitrogen pentad.

Ammonic nitrate, $\begin{matrix} & & O & & H & H & \\ & & \| & & \backslash & / & \\ H & - & N & - & O & - & N & - & H \\ & & \| & & & \backslash & \\ & & O & & & H & \end{matrix}$ Hydrogen monad, oxygen dyad, and nitrogen pentad.

Sulphuretted hydrogen, $H-S-H$. Hydrogen monad, sulphur dyad.

Sulphurous acid, $\begin{matrix} H & - & O & - & S & - & O & - & H \\ & & & & \| & & & & \\ & & & & O & & & & \end{matrix}$ Hydrogen monad, oxygen dyad, and sulphur tetrad.

Sulphuric acid, $\begin{matrix} & & & O & & & \\ & & & \| & & & \\ H & - & O & - & S & - & O & - & H \\ & & & \| & & & \\ & & & O & & & \end{matrix}$ Hydrogen monad, oxygen dyad, and sulphur hexad.

8. How much, by weight, of each element is contained in 100 lbs. of a compound whose formula is $SO_4N_2H_8$? (9.)

The molecular weight of this compound, ammonic sulphate, is 132, and it is made up of 32 parts by weight of sulphur, 64 of oxygen, 28 of nitrogen, and 8 of hydrogen. A series of simple proportion sums gives us the proportions of these elements in 100 lbs. of the salt, thus:—

132 : 100 :: 32 : 24·24 lbs. of sulphur,
132 : 100 :: 64 : 48·48 lbs. of oxygen,
132 : 100 :: 28 : 21·21 lbs. of nitrogen,
132 : 100 :: 8 : 6·06 lbs. of hydrogen.

99·99

9. How does boron occur in nature, and how would you prepare boric anhydride from borax? (8.)

Boron never occurs in nature in the elementary state, but always in combination. It is found as boric acid in the steam which issues from the soffioni of Tuscany, and is met with in a similar condition in other parts of the world. Boron also occurs as tincal, $Na_2B_4O_7$, in Thibet, and as boracite, $Mg_3B_8O_{15}$, in South America. Boric anhydride may be prepared from borax by treating a hot saturated solution of the latter salt with hydrochloric acid, when, on cooling, crystals of boric acid are obtained, which, on being fused at a red heat, give boric anhydride. The reactions are as follows:—

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl,$$
$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

10. If I burn a piece of sulphur in a closed flask filled with atmospheric air, what substances shall I find in the flask at the end of the operation, and what will be the relation between the volume of the gases originally contained in the flask and that of the gases found there at the close of the experiment? If I repeat the experiment in a flask filled with pure oxygen instead of atmospheric air, what difference shall I find in the composition and volume of the resulting gases? (15.)

On burning sulphur in a closed flask filled with atmospheric air, sulphurous anhydride is produced:—$S + O_2 = SO_2$. This compound occupies the same volume as the oxygen with which it has combined, and there will therefore be no change in the volume of the gas, the temperature and pressure remaining the same. The contents of the flask before the combustion of the sulphur consisted of oxygen and nitrogen, the constituents of air; afterwards there will be found sulphurous anhydride, nitrogen, and, if the whole of it has not been consumed, oxygen also. If the sulphur be burned in pure oxygen, there will still be no change in the volume of the gas, as the sulphurous anhydride produced will exactly equal in volume the oxygen consumed in its production, and the gas that remains will consist of sulphurous anhydride and a balance of oxygen. In both cases the product of the burnt sulphur is the same, but the combustion will take place with greater energy in oxygen than in air, where the nitrogen, acting as a diluent, moderates the intensity of the combination, but otherwise takes no part in the reaction.

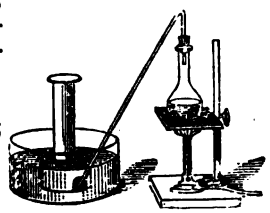
11. Classify 22 of the most important elements into metals and non-metals; also into positive and negative elements. (12.)

Metals.	Non-metals.
Aluminium, calcium, copper, iron, lead, manganese, mercury, potassium, silver, sodium, and zinc.	Bromine, carbon, chlorine, fluorine, hydrogen, iodine, nitrogen, oxygen, phosphorus, sulphur, and silicon.
Positive.	**Negative.**
Potassium, sodium, calcium, aluminium, manganese, zinc, iron, lead, copper, silver, mercury, hydrogen, silicon, carbon, phosphorus, nitrogen.	Fluorine, chlorine, bromine, iodine, oxygen, sulphur.

12. You have some ammonic carbonate (carbonate of ammonia) and nitric acid, and are required to make and collect laughing gas from these materials. How would you do it? Describe minutely the apparatus you would employ, and make a sketch of it. What are the chief properties of laughing gas? (14.)

In preparing laughing gas from ammonic carbonate and nitric acid, I take some of the latter in a flask, and neutralize it by the addition of the former, thus preparing ammonic nitrate:—

$$(NH_4)_2CO_3 + 2HNO_3 = 2(NH_4)NO_3 + CO_2 + H_2O.$$



I then heat the flask containing this salt; the following decomposition occurs:—

Nitrous Oxide.

$$NH_4NO_3 = ON_2 + 2H_2O.$$

The heat is carefully applied so that the temperature may not rise so high as to fill the flask with white vapour, and cause the nitrous oxide to be given off with explosive violence. A bent tube is fitted to the generating flask as shown in the annexed figure, and the gas is collected in the trough over warm water.

Nitrous oxide is a colourless gas, practically without odour, possessing a slightly sweet taste, soluble in warm water, but more so in cold water, and in alcohol, condensable to a colourless liquid under a pressure of thirty-two atmospheres at 0° C., and capable of supporting the combustion of bodies placed in it at a temperature sufficiently high to effect its decomposition. It is incapable of supporting life, but may be breathed for a few minutes without danger, though it produces a temporarily intoxicating effect accompanied with uncontrollable laughter.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1871.

1. In dissolving zinc in hydrochloric acid, and collecting the hydrogen evolved, 250 cubic centimetres of the gas measured at 0° C. and 760 mm. pressure were obtained. How much zinc was dissolved?

A litre of hydrogen weighs ·0896 grammes, therefore 250 c. c.s weigh $\frac{·0896}{4} = ·0224$ grammes.

When zinc is dissolved in hydrochloric acid, the following reaction takes place :—

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

One atom of zinc, therefore, produces two atoms of hydrogen, and the weight of zinc necessary to produce ·0224 grammes of hydrogen would be $\frac{65 \times ·0224}{2} = 0·728$ grammes.

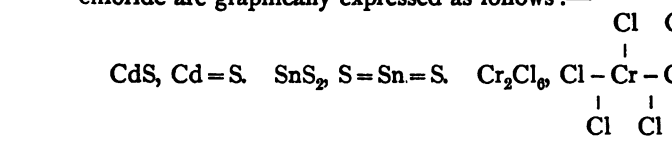
2. I pass sulphuretted hydrogen through an aqueous and acid solution of the following salts :—

Ferric chloride.	Chrome alum.
Cadmic sulphate.	Potassic chromate.
Stannic chloride.	Magnesic sulphate.

Explain the changes which occur, and draw graphic formulæ of the products.

Cadmic and stannic sulphides, CdS and SnS_2, are precipitated, sulphuric and hydrochloric acids being set free, and the potassic chromate is reduced to chromic chloride, Cr_2Cl_6: the other

compounds are not affected by the passage of the gas through the acid solution. Cadmic sulphide, stannic sulphide, and chromic chloride are graphically expressed as follows:—



3. You are required to perform a qualitative analysis of a solid substance containing the following ingredients:—Baric carbonate, sodic sulphate, cupric chloride, zincic chloride, and magnesic chloride. State exactly how you will separate and individually recognise each constituent.

We have here five bases,—copper, zinc, barium, magnesium, and sodium,—and three acids—carbonic, sulphuric, and hydrochloric. I first heat the powder with hydrochloric acid, by which all will be dissolved except baric sulphate, formed by the sulphuric acid of the sodic sulphate replacing the carbonic acid of the baric carbonate. To recognize this *Baric Sulphate*, see question 3, Advanced Inorganic, 1872. Sulphuretted hydrogen is then passed through the portion soluble in hydrochloric acid, when the *Copper* would be precipitated as black sulphide. Filter, dissolve insoluble sulphide in dilute nitric acid, neutralize with ammonia, reacidify with hydrochloric acid, and reprecipitate with potassic ferrocyanide as brown copper ferrocyanide. The filtrate from sulphuretted hydrogen is then boiled, filtered, and neutralized with ammonia,—ammonic chloride being also present,—and ammonic sulphide added, by which the *Zinc* is precipitated as a white sulphide, soluble in hydrochloric acid, and not precipitated from that solution by excess of potash or soda. The filtrate from ammonic sulphide is acidified, boiled, and then filtered from any separated sulphur; again made ammoniacal, and ammonic carbonate added. Baric carbonate will be precipitated if it was present equivalently in excess of sodic sulphate. If a precipitate is produced, prove barium by the methods previously given. To the filtrate from ammonic carbonate or solution in which it failed to produce a precipitate, sodic phosphate is added, by which *Magnesia* will be precipitated. For identification of *Sodium*, and *Hydrochloric* and *Sulphuric Acids*, see question 6, Advanced Inorganic, 1870. The *Carbonic Acid* is recognized by adding hydrochloric acid to some of the original powder, and passing the evolved gas into clear lime water. A white precipitate is produced, redissolving in excess.

4. What substances give to water the quality of hardness, and how do you distinguish between temporary hardness and permanent hardness?

The soluble salts of lime and magnesium render hard the water in which they are dissolved. Temporary hardness is due to the presence of the soluble calcic dihydric dicarbonate in the water which is decomposed at 100° C., into the insoluble carbonate, carbonic anhydride being evolved. Temporary hardness may therefore be removed by boiling the water. It may also be removed by adding calcic hydrate, which decomposes the dihydric carbonate into the insoluble carbonate. Permanent hardness is due principally to the presence of sulphates of the earths dissolved in the water, and cannot be removed by boiling.

5. What do you mean by absolute, latent, and active atomicity? Illustrate your meaning by examples.

'Absolute atomicity' is the maximum equivalence of an element; 'latent atomicity' is the portion of a polyad element's combining power which in certain of its combinations is unexercised; active atomicity is the exercised portion of an element's atom fixing capability, and this with its latent atomicity makes up its absolute power. Thus nitrogen is a pentadic element, its absolute atomicity is five, and we see the whole of its combining power exercised in a compound such as nitric acid, whilst in ammonia it plays the part of a triad having three bonds 'active,' united with hydrogen, and two bonds 'latent,' unoccupied, combined with and satisfying each other.

6. You have some nitric acid and metallic copper given to you, and are required to prepare nitrogen gas from these materials. How will you do it?

With the nitric acid and copper I first prepare nitric oxide, N_2O_2; the reaction being as follows:—

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu2NO_3 + N_2O_2 + 4H_2O.$$

I then pass this gas into a large flask containing a little ammonic hydrate, where the nitric oxide becomes nitrous anhydride, N_2O_3, by combination with the oxygen of the air in the flask, and the resulting compound uniting with the ammonic hydrate forms ammonic nitrite in accordance with the following equation:—

$$N_2O_2 + O + 2NH_4HO = 2NH_4NO_2 + H_2O.$$

By careful evaporation the dry salt is obtained, and this being heated, splits up into nitrogen and water thus:—

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

7. I heat each of the following substances to redness in a porcelain crucible; what takes place? Illustrate all chemical changes by equations: —Ammonic nitrite, ammonic nitrate, hydric disodic phosphate, sodic chloride, mercuric iodide, platinic chloride, plumbic nitrate, argentic oxide.

Ammonic nitrite decomposes into nitrogen gas and water; ammonic nitrate similarly into nitrous oxide and water; hydric disodic phosphate into sodic pyrophosphate and water; sodic chloride fuses and partly volatilizes, but is not decomposed; mercuric iodide sublimes without decomposition; platinic chloride splits up into platinum and chlorine; plumbic nitrate yields plumbic oxide, nitric peroxide, and oxygen; and argentic oxide decomposes into metallic silver and oxygen. The following equations represent the several reactions :—

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2,$$
$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O,$$
$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O,$$
$$NaCl = NaCl,$$
$$HgI_2 = HgI_2,$$
$$2PtCl_4 = Pt_2 + 4Cl_2,$$
$$2Pb2NO_3 = 2PbO + 2N_2O_4 + O_2,$$
$$2Ag_2O = 2Ag_2 + O_2.$$

8. Describe the process of manufacturing soda ash, as carried on in the alkali works of this country.

The ordinary method of manufacturing soda ash in this country is to convert sodic chloride (common salt), first into sulphate by treatment with sulphuric acid, and next to reduce the sulphate to sulphide and immediately transform the latter compound into carbonate. The process is carried out as follows: A charge of salt is thrown into a large iron pan placed in the middle of a reverberatory furnace, and the necessary quantity of sulphuric acid added to it, with the result expressed by the following equation :—

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4.$$

The hydrochloric acid evolved passes through the furnace into a high chimney, where it is met and dissolved by a descending current of water, and the dilute acid thus formed flows away into an underground receptacle. The gas and air accompanying the hydrochloric acid, as well as any of the latter compound which may have escaped absorption in the first chimney, are conducted to the base of a second. where the last traces of acid are removed

by another stream of falling water. When the contents of the pan have become solid, the mass is raked from the pan on to the floor of the furnace, and the reaction there completed. The *salt cake*, as the material thus formed is called, is then mixed with small coal or slack, and limestone in the proportions of 10 parts of salt cake, $7\frac{1}{2}$ parts of small coal, and 10 parts of limestone, and the mixture heated on a reverberatory furnace, as before, so that the reduction of the sulphate to sulphide and the formation of the carbonate practically proceed together. The following equations represent these changes :—

$$5Na_2SO_4 + 20C = 5Na_2S + 20CO,$$
$$5Na_2S + 7CaCO_3 = 5Na_2CO_3 + 5CaS, 2CaO + 2CO_2.$$

This operation being complete, the mass is treated with water to dissolve out the soda ash from its impurities, the solution evaporated by means of the waste heat of the reverberatory furnace, and the residue, when calcined, is the soda ash of commerce.

9. How would you prepare a specimen of pure silica from felspar?

Crushing the felspar to a fine powder, I heat it in this condition to redness with a mixture of three times its weight of potassic and sodic carbonates, and prolong the ignition until the whole is perfectly fluid. I then allow the mass to cool, digest it with dilute hydrochloric acid, in which it dissolves with the exception of certain impurities, and on evaporating the clear solution to dryness, the silica remains as hydrate, which on continued heating becomes converted into a white powder insoluble in acids. This powder is treated with concentrated sulphuric acid to dissolve out any impurities which may have gone into solution with it, the acid decanted from the powder, and the latter washed until all soluble matter has been removed, dried, and ignited; the residue is pure silica.

10. How would you prepare hydriodic acid and fill a glass cylinder with it?

By placing in a small glass retort a mixture composed of 10 parts of potassic iodide, 5 parts of water, and 20 parts of iodine, to which I cautiously add 1 part of phosphorus in small pieces. On the application of a gentle heat, an abundant evolution of hydriodic acid takes place, and the gas may be collected by displacement in the glass cylinder required to be filled. The reaction is as follows :—

$$8KI + 10I_2 + P_4 + 16H_2O = 4K_2HPO_4 + 28H.$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1872.

1. I burn a jet of hydrogen in air; what chemical effect is produced? I plunge the burning jet into oxygen; what chemical change takes place? I immerse it in chlorine; what then happens?

When hydrogen burns in air, water is produced :—

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

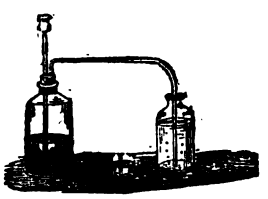
And the same reaction occurs, though with increased energy, when the jet is plunged into oxygen. Immersed in chlorine, an immediate combination of the hydrogen and chlorine takes place, with the production of hydrochloric acid :—

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

2. How would you prepare carbonic anhydride (carbonic acid)? Give a sketch of the apparatus, and describe the properties of this gas.

By the action of a mineral acid—hydrochloric, for example—upon limestone :—

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$



Hydrochloric acid is poured upon small pieces of marble placed in a flask, as shown in the Fig. A rapid effervescence at once takes place, and the evolved gas is collected by downward displacement in the neighbouring bottle. Carbonic anhydride is a heavy colourless gas, without taste or odour. It is not combustible, and does not support combustion except in the case of such bodies as potassium and magnesium, which, when heated in the gas, effect its decomposition; and its presence in old wells,

caverns, brewery vats, etc., is shown by its quenching a light lowered into it. Carbonic anhydride is fatal to life, is soluble in about its own bulk of water under ordinary pressure, but with increased pressure the quantity dissolved by water is considerably increased. It is condensed to a liquid under great pressure, and may be frozen by the cold produced in its sudden expansion from the liquid state.

3. What elements can I get out of each of the following materials:—

Water.	Hydrochloric acid.
Diamond.	Ozone.
Ammonia.	Brimstone.

Water, H and O.	Hydrochloric acid, H and Cl.
Diamond, C.	Ozone, O.
Ammonia, N and H.	Brimstone, S.

4. What compounds can I form from the following elements? Give the name and formula of each:—

Oxygen. Hydrogen. Chlorine.

Water, H_2O. Hydroxyl, H_2O_2. Hydrochloric acid, HCl. Hypochlorous anhydride, OCl_2. Chlorous anhydride, Cl_2O_3. Chloric peroxide, Cl_2O_4. Hypochlorous acid, HClO. Chlorous acid, $HClO_2$. Chloric acid, $HClO_3$. Perchloric acid, $HClO_4$.

5. Draw the graphic formulæ of the following compounds, and mention the atomicity of each element present therein:—

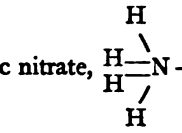
Hydroxyl.	Ammonic nitrate.
Boric acid.	Ammonic sulphate.
Carbonic oxide.	Nitrous acid.

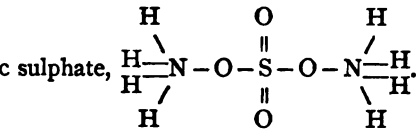
Hydroxyl, H – O – O – H. Hydrogen monad, oxygen dyad.

Boric acid, H – O – B – O – H. Hydrogen monad, oxygen dyad, boron triad.

```
        |
        O
        |
        H
```

Carbonic oxide, C = O. Carbon dyad, oxygen dyad.

Ammonic nitrate,  Hydrogen monad, oxygen dyad, and nitrogen pentad.

Ammonic sulphate, 

Hydrogen monad, oxygen dyad, nitrogen pentad, and sulphur hexad.

Nitrous acid, O = N – O – H. Hydrogen monad, oxygen dyad, nitrogen triad.

6. Express in words the meaning of the following equation:–

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

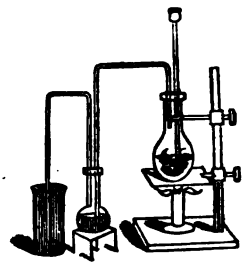
Two molecules of hydrochloric acid acting upon one atom of zinc, produce one molecule of zincic chloride and two atoms or one molecule of hydrogen. And again, 73·2 parts by weight of hydrochloric acid acting upon 65 parts of zinc, produce 136 parts of zincic chloride and 2 parts of hydrogen.

7. Where has free hydrogen been observed in nature? A balloon requires 5 cubic metres of gas to inflate it, how many kilogrammes of sulphuric acid must be converted into zincic sulphate (sulphate of zinc) in order to evolve sufficient hydrogen to fill it?

In the gas evolved by certain volcanoes, in the sun, some of the fixed stars, and in an occluded state in meteoric iron. To furnish 5 cubic metres—that is, 5000 litres of hydrogen gas, 21·952 kilogrammes of sulphuric acid must be converted into zincic sulphate, for one molecule of acid or 98 parts by weight furnishes one molecule or two parts by weight of hydrogen, and 5000 litres of the latter weigh 5000 criths or (5000 × 0·0896 =) 448 grammes. Therefore, as 2 : 98 :: 448 : 21952 grammes, which equal 21·952 kilogrammes.

8. If you had given to you some common salt and sulphuric acid, and were required to fill a glass jar with HCl, describe how you would do it, and give a sketch of the apparatus you would employ.

Placing the salt in a flask fitted with a cork, through which pass a thistle funnel and bent tube, and diluting the sulphuric acid with its own bulk of water, I mix the two, and gently heat the flask on a sand bath. The evolved gas is conducted into a small wash-bottle containing a little water, and the purified gas, passing thence to the glass jar, is collected by downward displacement. The accompanying figure shows the arrangement of the apparatus.



9. If I agitate with pure water a mixture of hydrogen, nitrogen, carbonic anhydride, and hydrochloric acid gases, what effect will be produced?

The gases will be dissolved by the water to an extent varying for each kind with the proportion of that gas present in the mixture and its degree of solubility. Of the given gases, hydrochloric acid is most soluble in water, and the others succeed in the following order—namely, carbonic anhydride, nitrogen, and hydrogen. The first-named gas, being extremely soluble, will be completely dissolved if the bulk of the mixture be not very large compared with the bulk of water, whilst the quantity of the other gases will be but slightly lessened. The gas remaining consists, therefore, of a mixture of carbonic anhydride, nitrogen, and hydrogen; and of the original quantity of each of these gases, the greatest reduction will be in the carbonic anhydride, and the least in the hydrogen.

10. How much by weight of each element is contained in 100 lbs. of compound whose formula is $P_2O_7N_4H_{16}$?

As 246 : 100 :: 62 : 25·2 lbs. of phosphorus.
„ 246 : 100 :: 112 : 45·5 „ oxygen.
„ 246 : 100 :: 56 : 22·7 „ nitrogen.
„ 246 : 100 :: 16 : 6·5 „ hydrogen.

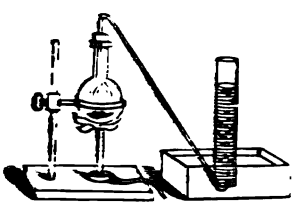
99·9

11. I have two cylindrical jars of hydrogen; I hold one of them mouth upwards and the other mouth downwards. At the expiration of half a minute, I plunge a lighted taper into each jar; describe exactly what you would expect to take place in each case.

On plunging the taper into the jar that had been held mouth

upwards, it continues to burn without change; but on transferring it to the other jar, the light of the taper is immediately quenched, and a pale blue non-luminous flame appears at the mouth of the jar. As the taper is withdrawn through this flame, it is re-ignited. In the former case the hydrogen had all escaped, from its extreme lightness compared with air; but in the latter case this had been prevented, and hydrogen being combustible, though not a supporter of combustion, it takes fire on contact with the flame, but quenches the light of the taper as the latter is plunged into its depths.

12. You have given to you some potassic chlorate (chlorate of potash) and black oxide of manganese, and are required to make and collect oxygen from these materials. Describe minutely how you would do it, and make a sketch of the apparatus which you would employ. What are the chief properties of oxygen?



I add a little manganic dioxide to the potassic chlorate, and heat the mixture in a flask over a Bunsen burner, as shown in the accompanying figure. The flask is closed with a tightly-fitting cork, through which passes a bent tube, the free end of which dips under the surface of the liquid in the trough, and has inverted over it a jar filled with water, in which the evolved oxygen, rising to the displacement of the water, is collected. The manganic dioxide causes the oxygen to be evolved at a lower temperature than it would be from the potassic chlorate alone; but it merely acts by its presence, and takes no part in the reaction, which is as follows:—

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Oxygen is a colourless gas, without taste or odour, only condensed to a liquid on the application of extreme cold and pressure combined; incombustible, but the great supporter of combustion and of life. It possesses a powerful affinity for all other elements, with the single exception of fluorine, is capable of existing in a condensed form as ozone, which manifests even more powerful oxidizing properties than ordinary free oxygen; it is feebly magnetic, and slightly soluble in water.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

May 1872.

1. I pass an electric spark through each of the following gaseous mixtures; describe exactly what happens in each case:—

1st Mixture { 2 volumes Oxygen. 1 volume Hydrogen.

2d Mixture { 2 volumes Hydrogen. 1 volume Oxygen.

3d Mixture { 1 volume Hydrogen. 2 volumes Chlorine.

4th Mixture { 1 volume Oxygen. 2 volumes Chlorine.

1st Mixture.—Water is formed by the union of one volume of hydrogen with half a volume of oxygen: one and a half volumes of oxygen remain over, and the original bulk of the mixture is reduced by one-half. The following equation expresses the reaction:—

$$2H_2 + 4O_2 = 2H_2O + 3O_2.$$

2d Mixture.—Water is formed as in the first mixture, and the gases being present in combining proportion wholly disappear:—

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

3d Mixture.—One volume of hydrogen combines with one volume of chlorine, forming hydrochloric acid, which occupies the same space as its constituents occupied before the passage of the spark. One volume of chlorine remains unchanged, and the total bulk of the mixture is therefore not altered:—

$$H_2 + 2Cl_2 = 2HCl + Cl_2.$$

4th Mixture.—The gases are unchanged in character or bulk, inasmuch as oxygen and chlorine do not directly combine.

2. I pass a stream of carbonic anhydride gas through an aqueous and ammoniacal solution containing the following salts:—

Baric chloride.	Potassic chloride.
Sodic chloride.	Strontic chloride.
Calcic chloride.	Magnesic chloride.

Explain the chemical changes which occur, and draw graphic formulæ of the products.

The barium, calcium, strontium, and magnesium are precipitated as carbonates in accordance with the following equations :—

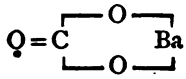
$$BaCl_2 + 2NH_4HO + CO_2 = BaCO_3 + 2NH_4Cl + H_2O.$$
$$CaCl_2 + 2NH_4HO + CO_2 = CaCO_3 + 2NH_4Cl + H_2O.$$
$$SrCl_2 + 2NH_4HO + CO_2 = Sr\,CO_3 + 2NH_4Cl + H_2O.$$
$$MgCl_2 + 2NH_4HO + CO_2 = MgCO_3 + 2NH_4Cl + H_2O.$$

Next, with excess of carbonic anhydride these carbonates are taken into solution by the formation of the soluble dihydric dicarbonates, in accordance with the equation below, which shows the formation of the barium salt :—

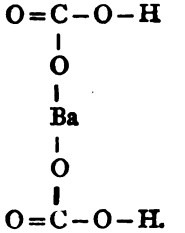
$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O = BaH_2{}_2CO_3.$$

The sodic and potassic chlorides are unchanged by the passage of the gas.

$BaCO_3$



$BaH_2{}_2CO_3$



The other carbonates being of similar constitution to the barium carbonate, will have like graphic formulæ.

3. You are required to perform a qualitative analysis of a solid substance containing the following ingredients :—Cadmic chloride, mercuric chloride, arsenious acid, potassic sulphate, ferrous sulphate, and baric nitrate. Describe exactly how you will separate and individually recognise the constituent acids and bases of this mixture.

A portion of the substance in a powdered state I heat with dilute hydrochloric acid, when the barium of the nitrate goes over to the sulphuric acid and insoluble baric sulphate is precipitated: the other substances dissolve. Having filtered off the baric sulphate and proved its freedom from a mixture with the metals of the first group, I examine it on a platinum wire at the blowpipe, and, the yellowish-green flame of barium being obtained,

identify this element. Or, the insoluble substance may be fused with a mixture of potassic and sodic carbonates, the mass boiled with water to extract the alkaline sulphates formed during the fusion, and the residual baric carbonate dissolved in hydrochloric acid. This solution is then neutralized with ammonia, and the barium precipitated as the yellow chromate insoluble in potash, by the addition of a little potassic bichromate. Finally, this yellow precipitate is examined at the blowpipe, and the characteristic flame of barium obtained as before. Returning now to our main solution, which contains the cadmium, mercury, arsenic, potassium, and iron, I pass a current of sulphuretted hydrogen through it, when the first three of these metals are precipitated as sulphides. This precipitate is filtered off and boiled in a solution of potash, which dissolves the arsenious sulphide, but leaves untouched the cadmium and mercury sulphides which are separated, heated with dilute nitric acid to dissolve the former of the two, and the remaining mercury sulphide filtered off, dissolved in aqua regia, and subsequently identified as described in the answer to Question 6 in the Advanced Stage, 1870. To the dilute nitric acid solution of cadmium I now add sulphuretted hydrogen water, or pass a current of the gas through it: a yellow sulphide is precipitated, by which I distinguish the cadmium. Next the potash solution is neutralized with hydrochloric acid, and the dissolved arsenious sulphide reprecipitated, filtered off, dissolved in concentrated hydrochloric acid, the solution poured into a Marsh's apparatus, and the evolved arseniuretted hydrogen passed into a solution of argentic nitrate. The cautious addition of ammonia to this solution precipitates the yellow triargentic arsenite, and we thus distinguish this element. The filtrate from the mercury, cadmium, and arsenic sulphides is now boiled to expel the dissolved sulphuretted hydrogen, and the solution being rendered ammoniacal, the iron precipitates as hydrate, and is further identified as described in the answer above mentioned. The filtrate from the ferric hydrate is next evaporated to dryness, and the residue examined on a platinum wire at the blowpipe, when the purple flame of potassium is obtained—best seen through a piece of blue glass or a solution of indigo—and this metal is thus identified.

I next prepare a carbonate of soda solution of the given solid in which to test for the acids. Hydrochloric and sulphuric acids are detected as already described (Question 6, Advanced Stage, 1870). To test for nitric acid, I take a small portion of the

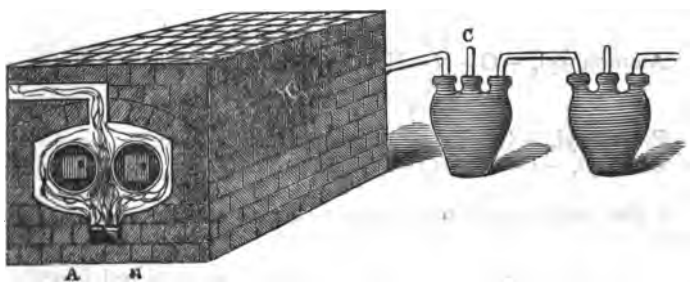
sodic carbonate solution, and add to it an equal bulk of concentrated sulphuric acid, cool the mixture, and pour upon its surface an aqueous solution of ferrous sulphate: a dark brownish-black ring at the junction of the two liquids proves nitric acid.

4. If a gas measures 25 cubic centimetres at 14° C. under a pressure of 350 millimetres of mercury, what volume will it occupy at 0° C. under a pressure of 760 millimetres of mercury?

$$\frac{25 \times 350 \times 273}{760 \times 287} = 10{\cdot}95 \text{ cubic centimetres.}$$

5. Describe the process of manufacturing hydrochloric acid. Make a sketch of the apparatus, and illustrate all chemical changes by equations.

In the manufacture of hydrochloric acid, sodic chloride or common salt is heated with sulphuric acid in iron cylinders lined with fire-clay, and arranged in pairs as shown in the figure, A and



B. The charge of salt is first thrown into the cylinder by means of the door at the end, which is then closed, and sulphuric acid run in by means of a funnel fitting into an aperture at the upper part of the door, and this aperture is closed by a plug as soon as the necessary quantity of acid has been added. The first reaction is as follows:—

$$H_2SO_4 + NaCl = HNaSO_4 + HCl;$$

but with increased heat the other atom of hydrogen in the sulphuric acid is replaced by sodium, thus:—

$$HNaSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl.$$

The evolved acid fumes are conducted from the cylinders into

a series of stoneware jars containing water—shown at C—from which the aqueous acid may be drawn off when the water is saturated. Very large quantities of hydrochloric acid are now prepared in the soda ash manufacture, as described in the answer to Question 8, 1871, Advanced Inorganic.

6. Mention some of the chief compound radicals used in the notation of inorganic bodies, give their graphic formulæ, and quote examples of their employment in the formulation of inorganic compounds.

Hydroxyl, $-O-H$. Nitric acid, NO_2Ho. Potassic hydrate KHo.

Hydrosulphyl, $-S-H$. Sulpho-carbonic acid, $CSHs_2$.

Ammonium, $-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H$. Ammonic chloride, AmCl.

Ammonoxyl, $-O-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H$. Ammonic sulphate, SO_2Amo_2.

Potassoxyl, $-O-K$. Potassic nitrate, NO_2Ko.

Zincoxyl, $-O-Zn-O-$. Zinc sulphate, SO_2Zno".

7. How would you prepare a strong aqueous solution of hydrofluoric acid?

By distilling a mixture of one part of finely powdered fluorspar with two or three parts of concentrated sulphuric acid in a platinum or lead retort heated on a sand-bath, and condensing the aqueous acid in a receiver immersed in a mixture of ice and salt. The reaction is as follows:—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

8. What change does arseniuretted hydrogen undergo: 1st. When it burns in the air; 2d. When it is passed through a glass tube heated to redness; 3d. When it is conducted into a boiling solution of concentrated nitric acid?

Arseniuretted hydrogen burning in air forms water and arsenious anhydride,

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O;$$

passed through a red-hot tube it is decomposed into arsenic and hydrogen; conducted into a boiling solution of nitric acid, it forms arsenic acid:—

$$AsH_3 + 4NO_2Ho + H_2O = H_3AsO_4 + 2N_2O_3 + 3H_2O.$$

9. Give the constitutional or graphic formulæ of the following silicon minerals:—

Rock crystal.	Steatite.
Zircon.	Felspar.
Diopside.	Meerschaum.

Rock crystal, SiO_2.

Zircon, $SiZro^{iv}$.

Diopside, $\left\{\begin{matrix} SiO \\ SiO \end{matrix}\right.$ Cao"Mgo".

Steatite, $Si_4O_5Mgo_3$".

Felspar, $Si_6O_8Ko_2Al_2O_6$.

Meerschaum, $\left\{\begin{matrix} SiHoMgo". \\ O. \\ SiHo_2. \\ O. \\ SiHoMgo". \end{matrix}\right.$

10. How would you prepare phosphorus anhydride and phosphoric anhydride, and how would you convert them into phosphorus acid and metaphosphoric acid respectively?

Phosphorus anhydride may be prepared by the slow oxidation of phosphorus in a gentle current of dry air. When this anhydride is dissolved in water, phosphorus acid is formed:—

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Phosphoric anhydride is prepared by burning phosphorus in excess of dry air or oxygen. This is best effected in a three-necked globe, in which is suspended a small porcelain dish. Little pieces of phosphorus are dropped into the dish through the upper opening, ignited by being touched with a red-hot wire, and the opening is then closed with a cork. One of the side openings of the globe is fitted with a U tube filled with small pieces of pumice moistened with sulphuric acid, and the other opening communicates with a bottle or flask attached to an aspirator which maintains a current of dry air flowing through the apparatus: the phosphoric anhydride as it forms gradually falls to the bottom of the globe. By contact with water in the cold, phosphoric anhydride forms metaphosphoric acid:—

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

[illegible]

[illegible]

[illegible]

1. [illegible]

The steam is decomposed by the red-hot iron, which becomes oxidized, whilst hydrogen is set free. The reaction is as follows:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

If copper nails be substituted for the iron ones, the steam will suffer no decomposition.

2. I put the end of a piece of platinum wire into the flame of a candle: what takes place? What will be the difference in the result if I replace the wire of platinum by one of magnesium?

The platinum wire is made red hot, but is otherwise unchanged, being neither fused nor oxidized; but a magnesium wire at once takes fire and burns with a dazzling white light, whilst a cloud of finely divided oxide of magnesium is produced.

3. Describe minutely what occurs when hydrochloric acid and ammonia gases are mixed together. Give a sketch of the apparatus you would employ to show this experiment.

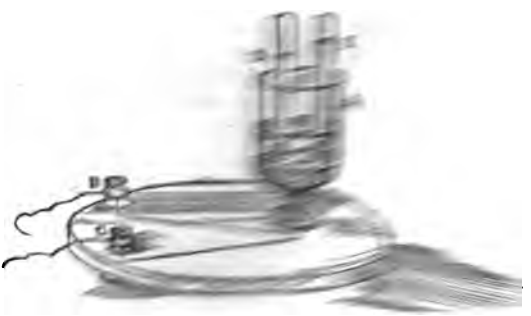
The two gases combine with the production of a white cloud of solid ammonic chloride or sal ammoniac. The reaction is as follows:—

$$HCl + NH_3 = NH_4Cl$$

The apparatus employed to show the experiment is sketched in the annexed figure. B and D are two flasks containing aqueous solutions of hydrochloric acid and ammonia respectively. These flasks are gently heated, when the gases readily come off, and being passed into the flask A, there meet, and combine with the [illegible] duction of the solid ammonic chloride.

4. Describe the apparatus, exclusive of the battery, [illegible] electrolyze water, acidulated with sulphuric acid, and make [illegible] of it. What are the names and relative volumes of the [illegible] and how would you demonstrate their characteristic [illegible]

See answer to Question 6, Elementary, 1870.



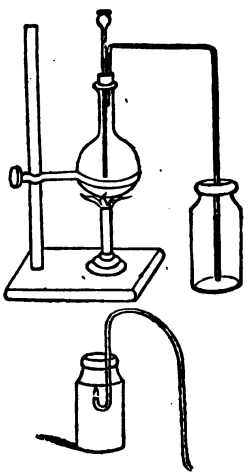
The characteristic properties of the two gases obtained by the electrolysis of water may be demonstrated as follows. The tube containing the lesser quantity of gas is first taken. The gas is colourless and without taste or odour; a glowing splinter of wood plunged into it immediately bursts into flame; the splinter being [illegible] sulphur, the combustion of [illegible] but the gas does not take fire, [illegible] drawal of the burning body. [illegible] oxygen. Taking now the [illegible]

preceding case, to be colourless and without taste or odour; on plunging into it a glowing splinter of wood, the latter does not take fire, and a small burning taper brought into the gas ignites it so that it burns at the end of the tube with a pale-blue, non-luminous flame, but the taper is extinguished when completely immersed in the gas, and relighted as it is withdrawn through the flame at the end of the tube. These reactions distinguish hydrogen.

5. How would you prepare chlorine, and how would you show that a jet of hydrogen burns in chlorine? Give a sketch of all the apparatus you would employ.

By heating in a flask a mixture of common salt, manganese dioxide, and sulphuric acid, and collecting the evolved gas by downward displacement, the reaction is as follows:—

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$



The annexed figure shows the arrangement of the apparatus.

To illustrate the burning of a jet of hydrogen in chlorine, I lower into a jar of the last-named gas an ignited jet of the former, which continues to burn, and with a more luminous flame than when burning in air.

6. Mention the colour of the following liquids:—

1. Solution of potassic nitrite acidified with sulphuric acid.
2. Solution of potassic permanganate.
3. Dilute sulphuric acid tinted with magenta.

If solution No. 1 be added to solution No. 3, what alteration of tint is observed, and what produces the change? If solution No. 1 be added to solution No. 2, what change of colour occurs, and why?

No. 1 solution is colourless, No. 2 of a deep red colour, No. 3 magenta. On mixing together solutions 1 and 3, the colour of the latter is discharged. This is due to the oxidation of the

magenta by the potassic nitrite, which, under these circumstances, splits up, as shown by the following equation :—

$$4KNO_2 + 2H_2SO_4 = 2N_2O_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O + O_2.$$

No. 2 solution is also decolorized on the addition to it of No. 1 solution, but in this case the decolorization is produced by a reducing power exercised by the potassic nitrite in accordance with the succeeding equation :—

$$2KNO_2 + H_2SO_4 + O_2 = K_2SO_4 + 2HNO_3.$$

7. What is the weight of a litre of a gaseous compound, the molecule of which contains $COCl_2$?

49·5 criths or 4·43 grammes. For molecular weight of $COCl_2$ equals 99, and therefore as 2, the molecular weight of hydrogen, is to 99, the molecular weight of $COCl_2$ (phosgene gas), so is the weight of one litre of hydrogen to the answer required.

2 : 99 :: 0·0896 grammes : 4·4352 grammes.

8. Draw the graphic formulæ of the following compounds, and mention the atomicity of each element contained therein:—

$$HCl,\ H_2O_2,\ SO_2,\ BOHo,\ \begin{cases} OCl \\ OHo \end{cases} NOHo.$$

H – Cl, Both elements monads.

H – O – O – H, Hydrogen monad, oxygen dyad.

O = S = O, Sulphur tetrad, oxygen dyad.

O = B – O – H, Boron triad, hydrogen monad, oxygen dyad.

Cl – O – O – O – H, Hydrogen and chlorine monads, oxygen dyad.

O = N – O – H, Nitrogen triad, hydrogen monad, oxygen dyad.

9. How would you separate :—

1. Sand from sugar; 2. Chalk from salt; 3. Charcoal from nitre; 4. Glass from boric acid; 5. Sulphur from water.

The sand, chalk, charcoal, and glass I separate from the compound respectively associated with them by treating each mixture with water, which dissolves the sugar, salt, nitre, and boric acid, leaving untouched the first-named bodies, which are then separated by filtration. As water does not dissolve sulphur, this also may be separated by filtration and decantation, or by evaporation of the water.

10. What do you mean by the term compound radical? Illustrate your answer by writing out the names and formulæ of a few compound radicals.

A compound radical is 'any group of two or more atoms which takes the place and performs the functions of an element in a chemical compound.'

See also answer to question No. 6, Advanced Inorganic, 1872.

11. Classify the following elements into metals and non-metals, and into positive and negative elements:—

Al, Ca, C, Cl, Cu, F, H, I, Fe, Pb, Mn, Hg, N, O, P, K, Si, Ag, Na, S, and Zn.

Metals.	Non-metals.
Al, Ca, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, K, Ag, Na, Zn.	C, Cl, F, H, I, N, O, P, Si, S.
Positive elements.	**Negative elements.**
Al, Ca, C, Cu, H, Fe, Pb, Mn, Hg, N, P, K, Si, Ag, Na, Zn.	Cl, F, I, O, S.

12. Express in words the meaning of the following equation:—

$$2NO_2 + 2(OH) = 2NO_2(HO).$$

One molecule of nitric peroxide combined with one molecule of hydroxyl produces two molecules of nitric acid, or two semi-molecules of nitric peroxide combined with two semi-molecules of hydroxyl produce two entire molecules of nitric acid, each molecule of acid being formed by a combination of a semi-molecule of nitric peroxide with a semi-molecule of hydroxyl.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1873.

1. How is phosphorus manufactured from bone ash? Give equations and a sketch of the apparatus required.

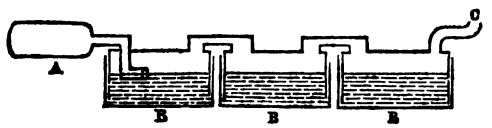
The bone ash, which consists mainly of tricalcic diphosphate, is first digested for two or three days with sulphuric acid in sufficient quantity to convert it into superphosphate of lime, and combine with the balance of calcium :—

$$Ca_3P_2O_8 + 2H_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2CaSO_4.$$

The superphosphate is then extracted by water from the insoluble calcic sulphate, the solution evaporated to a syrupy consistence, made into a paste with charcoal, dried, and finally submitted to a temperature of full redness in a fire-clay retort, placed in a hot furnace. A portion of the phosphorus is vaporized and comes off with carbonic oxide, produced by the combustion of the charcoal; whilst the remaining phosphorus and the calcium re-forms tricalcic diphosphate, which remains behind in the retort and is used over again :—

$$3CaP_2O_6 + C_{10} = Ca_3P_2O_8 + 10CO + P_4.$$

The mixed carbonic oxide and vaporized phosphorus are led by a wide tube through a series of copper boxes containing water,



in which the phosphorus is condensed, and the carbonic oxide escapes from the last box into a chimney which carries it away. The copper boxes are made double, so that the upper portion may be lifted from the lower, and the water forms an air-tight joint. The annexed figure shows the construction and arrange-

ment of [illegible] in connexion with the retort A; C is the [illegible]. The phosphorus obtained in this manner is [illegible] and somewhat impure. It is [illegible] retorts, and the vapour condensed under water [illegible] melted and squeezed through [illegible] and again melted under a [illegible] acidified with dilute sulphuric acid. [illegible] and purified. To prepare it for the [illegible] is usually cast in sticks, which is [illegible] in a [illegible]-like apparatus, the [illegible] tubes, into which tubes are screwed. The melted [illegible] these tubes and becomes semi-solid, [illegible] and the sticks [illegible].

2. Describe several methods of separating analytically manganese from iron.

We will suppose the two metals to exist in a dilute hydrochloric acid solution.

(a) [illegible] ammonium chloride and ammonium [illegible] hydrate and is filtered off. [illegible] the manganese as [illegible].

(b) [illegible] containing only a little free acid, [illegible] place the mixture [illegible] for a little while with [illegible]. The [illegible] as hydrate, the manganese [illegible] be precipitated as [illegible] and ammonia as [illegible].

(c) [illegible] add ammonic [illegible] until the [illegible] precipitate [illegible] boiling point, and [illegible] the iron is [illegible] the filtrate the [illegible] remains.

(d) [illegible] ammonium [illegible] of soda [illegible]. On boiling for a [illegible] and the manganese [illegible] precipitated by [illegible].

3. What changes do chromic oxide, manganous oxide, and antimonious oxide undergo when they are fused with a mixture of potassic carbonate and nitre?

Chromic oxide is converted into potassic chromate, K_2CrO_4; manganous oxide into potassic manganate, K_2MnO_4; and antimonious oxide into potassic antimoniate, $KSbO_3$.

4. What changes take place when mercuric chloride, mercurous chloride, arsenious sulphide, potassic sodic tartrate, ammonic platinic chloride, potassic silico fluoride, hydric sodic ammonic phosphate, and white lead are separately heated in dry test-tubes? Give equations where necessary.

Mercuric chloride fuses, and at higher temperature vaporizes; mercurous chloride sublimes without fusion, and arsenious sulphide similarly behaves. Potassic sodic tartrate forms potassic and sodic carbonates, and gives off an inflammable gas:—

$$2KNaH_4C_4O_6 = K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2CH_4 + 2CO + 2CO_2;$$

ammonic platinic chloride loses its ammonia and chlorine, and metallic platinum remains:—

$$2NH_4Cl, PtCl_4 = 2NH_4Cl + 2Cl_2 + Pt;$$

potassic silico fluoride is converted into potassic and silicic fluorides:—

$$SiK_2F_6 = SiF_4 + 2KF;$$

hydric sodic ammonic phosphate loses water and ammonia and forms sodic metaphosphate:—

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O;$$

and white lead gives off water and carbonic anhydride, and forms plumbic oxide:—

$$Pb_3H_2C_2O_8 = 3PbO + H_2O + 2CO_2.$$

5. How would you distinguish hydriodic acid in the presence of hydrochloric acid?

I acidify with dilute sulphuric acid a portion of the given solution, and then add a little cold, freshly-prepared starch paste. The iodine, set free by the sulphuric acid, combines with the starch, and produces the beautiful blue iodide of starch which is characteristic and serves to at once distinguish the hydriodic acid.

6. You have given you some cupric nitrate, stannic oxide, zincic nitrate, and charcoal. Describe how you would prepare from these materials an alloy containing the metals copper, tin, and zinc.

I first reduce the nitrates of copper and zinc to oxides by

ignition, and then submit a mixture of the three oxides with charcoal to the reducing blowpipe flame. In this way the oxides are reduced, and the metals fuse and run together, thus forming the required alloy.

7. A piece of sodium was completely converted into chloride by the absorption of 200 cubic centimetres of chlorine measured at 0° C. and 760 mm. mercurial pressure; what was the weight of the sodium?

A litre of chlorine weighs 35·5 criths or 3·18 grammes, and therefore 200 cubic centimetres weigh 0·636 grammes. The weight of sodium with which this quantity of chlorine is capable of combining will be in the same proportion with it as the atomic weight of the former is to the atomic weight of the latter element. Therefore as 35·5 : 23 :: 0·636 : 0·412.

The sodium weighed 0·412 grammes or 6·35 grains.

8. Define empirical, rational, and constitutional formulæ, and illustrate your definitions by examples.

See answer to Question 4, Advanced, 1870.

9. At what rate do gases expand by heat? 200 cubic centimetres of hydrogen are measured at 60 F. and 29 inches barometer: what would the gas measure at 0° C. and 760 mm. mercurial pressure?

One $\frac{1}{273}$d of their volume at the freezing point of water for each rise of one degree centigrade, or one $\frac{1}{494{\cdot}4}$th of the same volume for each degree Fahrenheit.

60° F. = 15·5° C., 29 inches = 734·6 mm.

$\frac{200 \times 734{\cdot}6 \times 273}{760 \times 288{\cdot}5} = 182{\cdot}9$ cubic centimetres, the bulk of hydrogen at 0° C. and 760 mm. mercurial pressure.

10. How would you prepare a specimen of chrome alum:

By mixing together solutions of chromic sulphate and potassic sulphate, and crystallizing out the double salt forming chrome alum. The following equation expresses the combination that occurs:—

$$Cr_2 3SO_4 + K_2SO_4 + 24H_2O = K_2Cr_2 4SO_4, 24H_2O.$$

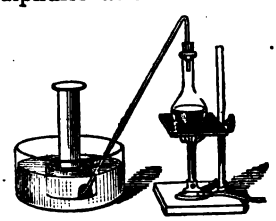
FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1874

1. You are required to prepare carbonic oxide; give a description of one process, a sketch of the apparatus, and an equation showing the nature of the chemical change.

I heat finely-powdered potassic ferrocyanide with from 8 to 10 times its weight of concentrated sulphuric acid in a flask fitted with a cork and bent tube. Pure carbonic oxide comes off freely, and is collected over water in the usual manner. The accompanying figure shows the arrangement of the apparatus, and the decomposition is expressed by the following equation:—



$$K_4FeC_6N_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

2. Describe the changes produced in brimstone by the continued application of heat.

At 114·5° C. sulphur or brimstone melts to a pale-yellow, limpid liquid, which continues unchanged until the temperature rises to 120° C., when it begins to darken in colour. Between 120° C. and 250° C. it gradually thickens, and at length refuses to run; but as the heat increases to 300° C., fluidity returns, though never quite to the original extent. At 445° C. sulphur boils, and its vapour at this temperature has three times the normal density which is attained at 1000° C. Heated above 120° C. and then cooled, the melting point is lowered to 111·5° C.; and if after melting the temperature be not raised above 120° C. and the mass be then allowed to slowly cool, hexagonal needle-shaped crystals of a specific gravity of 1·98 will be obtained, which

gradually change into the ordinary octahedral variety, of specific gravity 2·05. The melted mass at a temperature between 250° C. and 300° C., allowed to run into water, assumes a plastic and elastic condition, which does not return to the brittle state for three or four days unless heated to 100° C., when the change is effected suddenly, and the temperature rises to 110° C.

3. What is the action of water upon each of the following substances:—Hydrogen, carbonic anhydride, ammonia, sodic carbonate, chalk, and sodium?

Hydrogen, carbonic anhydride, and ammonia are soluble in water to the extent of 0·0193, 1·79, and 1148·8 volumes respectively under ordinary pressure and at 0° C.; water likewise dissolves sodic carbonate, but does not act upon chalk except in the presence of dissolved carbonic anhydride, when the soluble calcium dihydric dicarbonate is formed; sodium decomposes water with the formation of sodic hydrate and the setting free of hydrogen.

4. What takes place when a lighted taper is immersed in gaseous ammonia?

The taper is extinguished inasmuch as ammonia is not a supporter of combustion, though it burns in oxygen and in air also if its temperature be raised.

5. You have given to you some *red precipitate* (mercuric oxide); state—(1) whether you consider this substance to be a simple or a compound body; (2) whether it undergoes any chemical change when submitted to the action of heat; and if so, (3) what is the nature of the change, and how it can be expressed symbolically.

It is (1) a compound body formed of the two elements mercury and oxygen; (2) on heating, it is resolved into its elements; and (3) this change is represented symbolically by the following equation:—

$$2HgO = 2Hg + O_2.$$

6. What are the resulting products when hydrogen, carbon, sulphur, and phosphorus are burnt in oxygen? Express the reactions by equations.

Hydrogen burnt in oxygen produces water:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Carbon forms carbonic anhydride:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Sulphur gives sulphurous anhydride:

$$S + O_2 = SO_2;$$

and phosphorus gives phosphoric anhydride:

$$2P_2 + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

7. How much sulphuric acid may be made from one ton of FeS_2?

Atomic weight of $FeS_2 = 120$, atomic weight of $H_2SO_4 = 98$.

Each atom of sulphur produces a molecule of acid, and therefore each molecule of FeS_2 produces two molecules of H_2SO_4. As 120 : 196 :: 1 ton : 1 ton 3 cwt. 2 qrs. $18\frac{2}{3}$ lbs., the weight of sulphuric acid produced.

8. What is the difference between a mixture of two elements and a compound of two elements? Why is atmospheric air declared to be a mixture and not a compound?

In a *mixture* of two elements the proportions may be infinitely varied; the mixture will possess the physical properties of both elements in degrees varying with the proportions of each element to the other; the constituents may usually be separated by mechanical means in the case of solids, and by fractional operations—distillation, precipitation, and crystallization, in the case of liquids; no change of temperature which is not due to exterior force occurs on the addition or abstraction of one element to or from the other; the solubility of a mixture in any given menstruum depends upon the solubility of the constituents in that medium, whilst in that portion of the mixture which is dissolved the proportions of the constituents will not be invariably the same as in the mixture before solution is attempted; and lastly, the bulk of a mixture is equal to the sum of the bulks of its constituents. A *compound* of two elements can only be formed between definite quantities of each element; the constituents must have an affinity each for the other, and combination is most readily effected between elements of diverse character; the physical properties of a compound bear no definite relation to those of the constituents; the elements cannot be separated by mechanical means or by fractional operations; chemical combination and decomposition is invariably accompanied by change of temperature; the solubility of a compound may differ greatly from the solubility of its elements in a given menstruum, and the

percentage composition is not altered by solution. The bulk of a compound is frequently less than the sum of the bulks of its constituents before combination.

Atmospheric air is stated to be a mixture, because its composition at various places on the earth's surface is not invariable, and its constituents are not in the proportions of their atomic weights or simple multiples of the same; because its constituents may be to a certain extent separated by mechanical diffusion through a porous plate; because in air dissolved by water and subsequently expelled by boiling, the proportions of its constituents differ from the proportions in undissolved air; because no change of bulk or of temperature occurs when the constituents are artificially mixed in the proportions found in the atmosphere, though the mixture may be substituted for air and will support combustion and animal life; and finally, because compound gases absorb more heat than simple gases or mixtures of gaseous elements, and whilst a compound of nitrogen and oxygen absorbs much more heat than air does, no difference in the absorptive power of air, nitrogen, or oxygen has been detected.

9. Draw the graphic formulæ of the following compounds, and mention the atomicity of each element present therein :—

Hypochlorous acid.	Boric anhydride.
Ammonia.	Nitric acid.
Sulphuric acid.	Carbonic oxide.

Hypochlorous acid, Cl – O – H. Hydrogen and chlorine monads, oxygen dyad.

Ammonia, $\begin{matrix} & & \mathrm{H} \\ & & | \\ \mathrm{H} & - & \mathrm{N} \\ & & | \\ & & \mathrm{H} \end{matrix}$ Nitrogen triad, hydrogen monad.

Sulphuric acid, $\begin{matrix} & & & & \mathrm{O} & & \\ & & & & \| & & \\ \mathrm{H} & - & \mathrm{O} & - & \mathrm{S} & - & \mathrm{O} - \mathrm{H} \\ & & & & \| & & \\ & & & & \mathrm{O} & & \end{matrix}$ Sulphur hexad, hydrogen monad, and oxygen dyad.

Boric anhydride, $\begin{matrix} & \mathrm{B} & - & \mathrm{O} & - & \mathrm{B} \\ & \| & & & & \| \\ & \mathrm{O} & & & & \mathrm{O} \end{matrix}$. Boron triad, oxygen dyad.

Nitric acid, $O=N=O$. Nitrogen pentad, hydrogen monad, oxygen dyad.

$$\begin{array}{c} | \\ O \\ | \\ H \end{array}$$

Carbonic oxide, $C=O$. Carbon and oxygen dyads.

10. Express in words the meaning of the following equation:—

$$Ca(HO)_2 + CO_2 = CO(CaO_2) + OH_2.$$

Calcic hydrate acted on by carbonic anhydride produces calcic carbonate and water, or 74 parts by weight of calcic hydrate by the action of 44 parts of carbonic anhydride are converted into 100 parts of calcic carbonate and 18 parts of water.

11. What is the percentage composition of hydrochloric acid?

$36{\cdot}5 : 35{\cdot}5 :: 100 : 97{\cdot}26$ per cent. of chlorine.

$36{\cdot}5 : 1{\cdot}0 :: 100 : \frac{2{\cdot}74}{100{\cdot}00}$ „ hydrogen.

12. What is a crith, and how is it employed by chemists?

A crith is the weight of one litre of hydrogen at 0° C. and 760 mm. mercurial pressure. This is equal to 0·0896 grammes. It is used by chemists for the ready calculation of the weight of any given quantity of a simple or compound gas, or of the bulk of gas procurable from a given weight of the materials employed in its production. Knowing the specific density of a gas compared with hydrogen, and also its molecular weight, to arrive at the weight of, say, a litre of it, we have but to multiply the crith by half the molecular weight of the given gas, if its density be normal, to arrive at the absolute weight. For example, ammonia has a molecular weight of 17 and a two-volume or normal molecule. The weight of a litre of ammonia gas is therefore 8·5 criths or $(8{\cdot}5 \times 0{\cdot}0896 =)$ 0·7616 gramme. Similarly, if we have 0·1792 grammes of hydrogen, and we wish to know what space this will occupy, we divide 0·1792 by 0·0896, the crith, $\frac{0{\cdot}1792}{0{\cdot}0896} = 2$, and we find that this weight of gas will be two litres by measure at 0° C. and 760 mm. mercurial pressure.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1874.

1. Metallic copper, sodic chloride, sulphuric acid, saltpetre, and solution of ammonia are given to you, and you are required to produce therefrom (*a*) nitrous oxide and (*b*) nitric oxide. How would you proceed in each case?

To produce nitrous oxide and nitric oxide from the given materials, it is first necessary to prepare nitric acid, which is accomplished by distilling together saltpetre or potassic nitrate and concentrated sulphuric acid, and collecting in a glass receiver the nitric acid which comes off:—

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4.$$

We next prepare ammonic nitrate by neutralizing a portion of our nitric acid by the addition of the ammonia solution, and crystallizing out the salt. On submitting these crystals to heat—best maintained between 200° C. and 260° C.—the nitrate splits up into nitrous oxide and water, as shown below, and the gas is collected over warm water:—

$$NH_4NO_3 = ON_2 + 2H_2O.$$

We have now to prepare nitric oxide. This is done by adding nitric acid to clippings of metallic copper placed in a flask, and collecting the gas evolved whilst the action is proceeding rapidly. The reaction is as follows:—

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu2NO_3 + 4H_2O + N_2O_2.$$

2. Water is poured upon a powder consisting of equal weights of baric nitrate, common salt, sulphur, argentic nitrate, and anhydrous magnesic sulphate. What acids and bases will be present in the filtered solution, and how would you identify them? What will be the nature of the insoluble substance?

The following acids and bases will be found in the solution: sulphuric, nitric, and hydrochloric, with sodium and magnesium.

The insoluble substance will consist of sulphur, baric sulphate, and argentic chloride; for the sulphur being insoluble, will remain untouched. The whole of the barium will become united with sulphuric acid by a mutual exchange which at once takes place between the baric nitrate and an equivalent of magnesic sulphate, with the formation of insoluble baric sulphate; whilst a similar exchange between the silver of the nitrate and the chlorine of the chloride removes the whole of the former from the solution as insoluble silver chloride. A balance both of magnesic sulphate and of sodic chloride will remain in consequence of the lower atomic weights of the bases forming the salts compared with barium and silver, and thus admit of sulphuric and hydrochloric acids being detected in the aqueous solution. To identify the acids in the filtrate, we take three small portions, and to the first of these add a little hydrochloric acid, and then a solution of baric chloride: a white precipitate of baric sulphate insoluble in acids and alkalies proves sulphuric acid. To the second portion we add an equal bulk of concentrated sulphuric acid, cool the mixture, and run on to its surface an aqueous solution of ferrous sulphate, when a dark-brown ring at the junction of the two liquids identifies nitric acid. The third portion I acidify with nitric acid, and add a little nitrate of silver solution: a white curdy precipitate soluble in concentrated ammonic hydrate, reprecipitated by nitric acid, turning violet on exposure to sunlight, and fusing without decomposition, distinguishes hydrochloric acid. We have now to identify the bases. Taking another portion of the filtrate, I evaporate it to dryness and examine the residue at the blowpipe on a platinum wire, when sodium is at once distinguished by the golden yellow flame obtained. To the remainder of the solution I add ammonic chloride, ammonic hydrate, and hydric disodic phosphate, when the magnesium is precipitated as ammonic magnesic phosphate, which by its solubility in acetic acid, non-precipitation by ammonic oxalate, but reprecipitation by ammonic hydrate, proves magnesium.

8. How would you distinguish between AsH_3 and SbH_3? What reactions take place when these gases are passed into solution of argentic nitrate? Give equations.

When arseniuretted hydrogen and antimoniuretted hydrogen are passed into a solution of argentic nitrate, the following reactions occur, namely:—

$$AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6HNO_3 + 3Ag_2,$$
$$SbH_3 + 3AgNO_3 = SbAg_3 + 3HNO_3.$$

In the first case arsenious acid is formed and remains in solution, in the second antimonious argentide is precipitated. This difference in behaviour affords us a method of distinguishing between the two hydrides. The precipitate formed in the nitrate of silver solution is filtered off, and to the filtrate a little dilute ammonic hydrate cautiously added, when, if arsenic be present, a yellow cloudy precipitate of arsenite of silver will immediately form. The insoluble substance is next boiled in tartaric acid, a little hydrochloric acid added, and the whole filtered. Through the filtrate is passed a current of sulphuretted hydrogen, when the presence of antimony will be revealed by the precipitation of the orange sulphide. In this way, either or both hydrides may be identified.

4. What changes take place when the following salts are heated with concentrated sulphuric acid:—(1) Common salt; (2) nitre; (3) borax; (4) yellow prussiate of potash? Give equations.

(1) Hydrochloric acid and hydric sodic or sodic sulphate are produced:—

$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl,$$
$$H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

(2) Nitric acid and hydric potassic or potassic sulphate are produced:—

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4,$$
$$2KNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + K_2SO_4.$$

(3) Boric acid and sodic borate:—

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

(4) Carbonic oxide and ammonic, potassic, and ferrous sulphates:—

$$K_4FeC_6N_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 6CO + 3(NH_4)_2SO_4 + 2K_2SO_4 + FeSO_4.$$

5. A solid substance contains both a carbonate and an easily decomposable sulphide. State how you would prove the presence of these two bodies?

Placing a little of the given substance in a large test-tube fitted with a cork, through which pass a thistle funnel and bent tube, I add a little sulphuric or hydrochloric acid, and conduct the evolved gas into a solution of acetate of lead, when the sulphuretted hydrogen given off from the sulphide immediately produces

a precipitate of black sulphide of lead. Repeating the experiment, except that in this case I pass the evolved gas into lime water, I am able to prove the presence of carbonate in the given solid by the evolution of carbonic anhydride, which produces a precipitate of calcic carbonate on coming in contact with a solution of hydrate, or, the carbonate being detected as just described, the sulphuretted hydrogen evolved with it is readily identified by its offensive odour. Again, the gas may be passed in succession through lime water and solution of lead acetate, producing in the first the white precipitate of calcic carbonate, and in the second the black lead sulphide; but this arrangement will not detect so small a quantity of sulphuretted hydrogen as when a separate experiment is made for the identification of each gas, because sulphuretted hydrogen being somewhat soluble in water, it will be at least partially dissolved by the first solution through which it is passed.

6. What are the products generated by the complete combustion in oxygen of sulphuretted hydrogen, ammonia, carbonic oxide, and cyanogen? What bulks of these products are formed from one volume of each combustible gas, all the substances being measured in the gaseous or vaporous state and at the same temperature and pressure?

The complete combustion in oxygen of one volume of sulphuretted hydrogen produces one volume of sulphurous anhydride and one volume of steam; similarly, a given bulk of ammonia yields half that bulk of nitrogen and one and a half volumes of steam, though sometimes a little nitric acid is produced; one volume of carbonic oxide on complete combustion yields an equal bulk of carbonic anhydride, and the same volume of cyanogen gives two volumes of carbonic anhydride and one volume of nitrogen, the whole of the products being measured under the conditions laid down in the question.

7. What volume of carbonic anhydride measured at 745 mm. and 15° C. can be obtained from 150 grammes of marble containing 3 per cent. of silica?

Deducting 3 per cent. from 150 grammes, we have left 145½ grammes. From every 100 parts of pure calcic carbonate we obtain 44 parts by weight of carbonic anhydride, and therefore from 145·5 grammes of carbonate we get 64·02 parts of anhydride:—

As 100 : 145·5 :: 44 : 64·02.

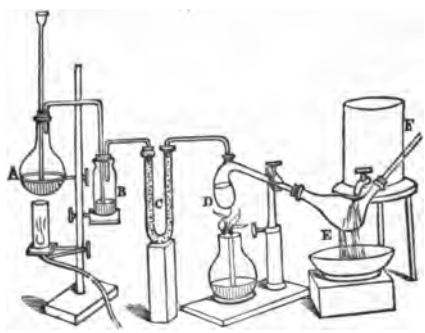
But a litre of carbonic anhydride weighs 22 criths or 1·9712 grammes, and in 64·02 grammes there are $\left(\frac{64\cdot02}{1\cdot9713}=\right)$ 32·4 litres at 0° C. and 760 mm., which at 745 mm. and 15° C. will be increased to 34·8 litres :—

$$\frac{32\cdot4\times760\times288}{745\times273}=34\cdot8,$$

which is therefore the volume obtained.

8. How would you prepare PCl_3 and $AsCl_3$? Give a sketch of the necessary apparatus, and express by an equation the action of water upon each of these compounds.

Phosphorus and arsenious chlorides may be prepared with a similar arrangement of apparatus. This is sketched in the annexed figure, where A is a flask in which chlorine is generated, B a bottle containing water for washing the gas, and C a U tube in which it is dried before gaining admittance to the retort D, containing the melted phosphorus in one case and arsenic or



arsenious anhydride in the other. In the retort D the chloride is formed and thence distils off, and is condensed in the receiver E, which is kept cool by a stream of water running from the receptacle F over the exterior of the flask. The following are the required equations expressing the action of water upon each of these compounds :—

$$PCl_3+3H_2O=3HCl+H_3PO_3,$$
$$AsCl_3+3H_2O=3HCl+H_3AsO_3.$$

9. Water, sodium, hydrochloric acid gas, and iron being given to you, describe four methods for preparing hydrogen. Sketch the apparatus you would use in each case.

(1) Covering some small pieces of sodium in a spoon with wire gauze, I plunge the spoon into water and invert over it a vessel filled with water. The latter is decomposed by the sodium, and hydrogen being set free is collected in the inverted vessel. See Fig. 1.

(2) Dry hydrochloric acid from the retort A is passed over metallic sodium in the vessel C, Fig 2, which seizing upon the chlorine of the acid, sets free hydrogen.

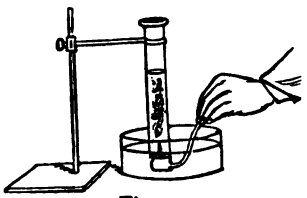


Fig. 1.

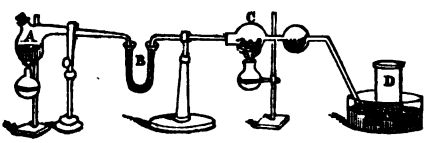


Fig. 2.

Fig. 3.

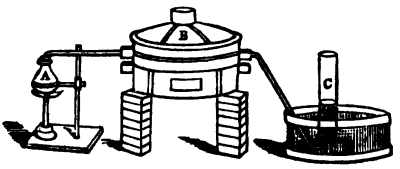


Fig. 4.

(3) Dilute hydrochloric acid acts upon iron contained in a flask; hydrogen is evolved and is collected over water, as shown in Fig. 3.

(4) Steam generated in the flask A (Fig. 4) is passed over red-hot iron contained in a tube placed in the furnace B. The steam is decomposed, triferric tetraoxide being formed, and hydrogen set free, which passes on and is collected as before.

10. How would you ascertain the suitability, or otherwise, of water for domestic purposes? What are the causes of permanent and temporary hardness in water.

By ascertaining (1) the total weight of organic and of inorganic matter dissolved in the water; (2) the total nitrogen which it con-

tains as ammonia, nitrates, and nitrites; (3) the proportion of chlorides present; and (4) the total and permanent hardness.

The 'total solids' is readily obtained by the evaporation of a known quantity of water in a tarred crucible, drying in a water bath, and weighing the residue. This is a useful determination, and furnishes a general idea of the character of the sample. A high percentage shows that the water is not good for the domestic purposes of cooking and cleaning, and may render it injurious to health. The total inorganic residue may be closely arrived at by igniting the water residue, and again weighing after recarbonating by the addition of a little ammonic carbonate. The loss on ignition cannot, however, be relied on for the organic matter. The determination of the latter is one of the most unsatisfactory points in water analysis, and has long been a subject of discussion amongst chemists. Two main processes are practised, namely, Frankland and Armstrong's method, which consists in making a combustion with oxide of copper of the residue obtained on evaporating with certain precautions a given quantity of water, and thus determining the carbon and nitrogen present, and the other process is named the albuminoid ammonia method. This latter, designed by Mr. Wanklyn, consists in distilling half a litre of the water until Nessler's solution fails to show any ammonia in a portion of the distillate, the ammonia thus indicated being free ammonia; potassic permanganate is then added to the water remaining in the retort, the distillation is continued, and the ammonia formed by the action of the permanganate upon the organic matter in the water estimated by Nessler's solution. Free ammonia is generally estimated by Nesslerizing the distillate after about one-third of a given quantity of water has passed over, the nitrates and nitrites by measuring the nitric oxide set free on agitating a concentrated solution with mercury and strong sulphuric acid. The total nitrogen existing in a water as free ammonia nitrates and nitrites is considered by Dr. Frankland to represent past organic pollution, and thus to illustrate its history. The chlorides present may be readily estimated by titration with a standard solution of argentic nitrate, and when the source of the water is known, this determination is an exceedingly useful and important one. The total hardness is arrived at by submitting the water in its natural state to Clarke's soap test, and the permanent hardness is obtained by the same method after the water has been boiled for about half an hour and its original bulk made up with distilled water.

Hardness in water is due to salts of lime and magnesium dissolved in it. Permanent hardness is such as cannot be removed by boiling or the addition of lime water, and is caused by the presence of sulphates of the two elements we have named. Temporary hardness is removed by boiling for about half an hour, or by the addition of lime water, and results from the presence of the soluble dihydric dicarbonates which on boiling are broken up, carbonic anhydride being expelled, and the insoluble ordinary carbonate precipitated, and on the addition of lime water the same insoluble carbonate is produced, and the precipitation both of the lime thus added and of that which was before present in solution secured.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1875.

1. What chemical effect is produced when a strong solution of hydrochloric acid in water is added to each of the following substances :—Zinc, iron, chalk, silver, sodic carbonate, gold?

With zinc and iron hydrogen is given off, and chlorides of the metals formed, thus :—

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$
$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2.$$

With chalk calcic chloride is formed, and carbonic anhydride given off :—

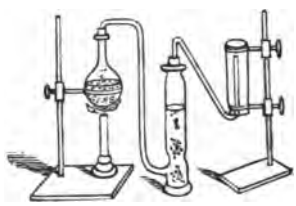
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Silver is but slightly attacked by the acid; sodic carbonate yields common salt and carbonic anhydride :—

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Gold is not affected.

2. How would you prepare ammonia gas, and fill a jar with it? Give a sketch of the apparatus.



See answer to Question 2, Advanced Inorganic, 1870. The above figure shows the apparatus employed.

3. I put slips of litmus and turmeric paper into (1) dilute nitric acid, (2) solution of potash, (3) solution of ammonia, (4) solution of carbonic anhydride, and (5) solution of potassic chloride. Describe what occurs in each case.

(1) The blue litmus paper is turned red; the turmeric paper is unaffected. (2) The blue litmus is unchanged, and the blue colour is also restored to the paper reddened by the nitric acid in (1); the turmeric paper is turned brown. (3) The effect will be the same in (2) as regards both the litmus and the turmeric papers. (4) The litmus is slightly reddened, the turmeric being unchanged. (5) Neither the litmus nor the turmeric paper is affected, the solution being neutral.

4. What takes place when solution of mercuric chloride is added to solution of potassic iodide?

Potassic chloride and mercuric iodide are formed, and the latter salt falls as a salmon-coloured precipitate, quickly changing to vermilion. The reaction is as follows:—

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl.$$

5. Some moist phosphorus is placed in a jar filled with atmospheric air, and a slip of paper which has been dipped into water containing starch and potassic iodide is suspended in the jar. State what occurs.

The phosphorus is oxidized, and at the same time ozone is produced. The latter acts upon the potassic iodide, and sets free iodine, which in turn acts upon the starch with which it is in contact, and produces the beautiful and characteristic blue iodide of starch.

6. Lime water is shaken up in a jar filled with carbonic oxide; what occurs? The carbonic oxide is then inflamed, and the lime water once more shaken up with the contents of the jar. What now takes place?

No reaction ensues when carbonic oxide is shaken up with lime water, but on the combustion of the gas, it is completely oxidized to carbonic anhydride, and on agitating this product with lime water, the latter is at once rendered milky by the precipitation of carbonate of lime, thus:—

$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$
$$CO_2 + CaH_2O_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

7. Classify the chief elementary substances into metals and non-metals, and into positive and negative elements.

Metals.

Aluminium, antimony, arsenic, barium, bismuth, calcium, chromium, cobalt, copper, gold, iron, lead, magnesium, manganese, mercury, nickel, platinum, potassium, silver, sodium, tin, zinc, tellurium.

Non-metals.

Boron, bromine, carbon, chlorine, fluorine, hydrogen, iodine, nitrogen, oxygen, phosphorus, silicon, sulphur, selenium.

Negative.

Oxygen, chlorine, bromine, iodine, fluorine, sulphur, selenium.

Positive.

All the elements named above which are not classed under the head negative are of more or less positive character.

8. Define a compound radical, and give a few examples. Amongst the following substances pick out those which are compound radicals :—

KCl, NH_2, OH, SO_3, OKH.

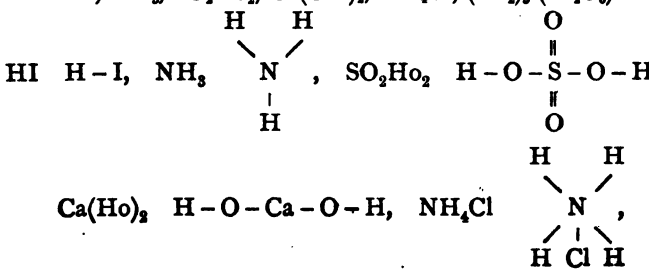
See answer to Question 6, Advanced Inorganic, 1872. Of the substances given, amidogen, NH_2, and hydroxyl, OH, are compound radicals, and the remainder, KCl, SO_3, and OKH, are complete compounds.

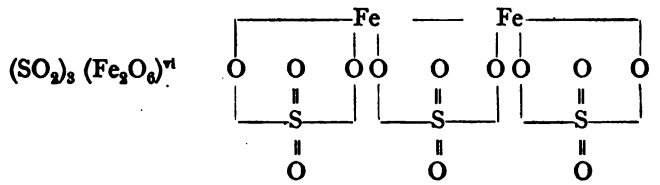
9. What is the weight of a litre (at 0° C. and 760 mm. barometric pressure) of the vapour of a compound the normal molecule of which contains SO_3?

40 criths or ($0{\cdot}0896 \times 40 = $) $3{\cdot}584$ grammes.

10. Translate the following symbolic formulæ into graphic formulæ :—

HI, NH_3, SO_2Ho_2, $Ca(OH)_2$, NH_4Cl, $(SO_2)_3$ $(Fe_2O_6)^{vi}$.





11. Express in words the meaning of the following equation :—

$$SO_2 + OH_2 = SO(OH)_2.$$

Sulphurous anhydride added to water produces suphurous acid.

12. What is the percentage composition of water?

The molecular weight of water H_2O is 18;

$\therefore$ as 18 : 2 :: 100 : 11·11 per cent. of hydrogen,

and as 18 : 16 :: 100 : 88·88 „ oxygen.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1875.

1. To a solution of argentic nitrate, caustic potash is added in excess. The precipitate produced is washed with water, and then mixed with hydroxyl. Explain the chemical changes occurring in these operations.

The addition of caustic potash to a solution of argentic nitrate throws down hydrated argentic oxide:—

$$AgNO_3 + KHO = AgHO + KNO_3,$$

and, on mixing the washed precipitate with hydroxyl, both the latter and the former are decomposed, the hydroxyl being reduced to water and the oxide to metallic silver, whilst oxygen is given off.

$$2AgHO + H_2O_2 = Ag_2 + 2H_2O + O_2.$$

2. Explain what takes place when sulphuretted hydrogen is passed through bromine water.

The sulphuretted hydrogen is decomposed, sulphur is deposited, and hydrobromic acid formed by the union of the hydrogen and bromine:—

$$2SH_2 + 2Br_2 = 4HBr + S_2.$$

3. What chemical changes occur when a solution of potassic iodide is added to each of the following salts:—Mercuric chloride, plumbic nitrate, sodic sulphate, argentic nitrate, and sodic sulphite?

Potassic iodide, added (1) to mercuric chloride, precipitates mercuric iodide:—

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl;$$

(2) to plumbic nitrate, throws down plumbic iodide:—

$$Pb2NO_3 + 2KI = PbI_2 + 2KNO_3;$$

(3) with sodic sulphate there is no change; (4) added to argentic nitrate, argentic iodide falls:—

$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3;$$

(5) with sodic sulphite there is no reaction.

4. What metals are precipitated by sulphuretted hydrogen from their saline solutions in the presence of dilute acids, and which of the compounds so precipitated will dissolve in ammonic sulphide?

Lead, bismuth, cadmium, copper, silver, mercury, gold, platinum, antimony, tin, and arsenic are precipitated by sulphuretted hydrogen from acid solutions of their salts, and of these precipitated sulphides, those of gold, platinum, tin, arsenic, and antimony are soluble in ammonic sulphide.

5. Dilute hydrochloric acid is poured upon a mixture of the following compounds:—Plumbic sulphide, chromic hydrate, manganous sulphide, baric chloride, ferrous sulphide, and sodic sulphate. State what occurs, and represent the reactions by equations.

Insoluble baric and plumbic sulphates will be formed, together with soluble chlorides of sodium, chromium, manganese, and iron, which pass into solution, whilst sulphuretted hydrogen will be evolved. The reactions are expressed by the following equations:—

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl,$$
$$PbS + Na_2SO_4 + 2HCl = PbSO_4 + 2NaCl + SH_2,$$
$$Cr_2H_6O_6 + 6HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O,$$
$$MnS + 2HCl = MnCl_2 + SH_2,$$
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + SH_2.$$

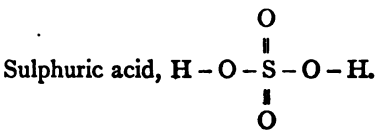
6. Give the names and graphic formulæ of all the compounds of sulphur with oxygen and hydroxyl, and describe how you would prepare sodic hyposulphite.

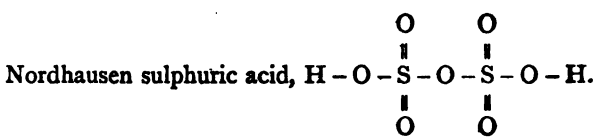
Hyposulphurous acid, H – O – S – O – H.

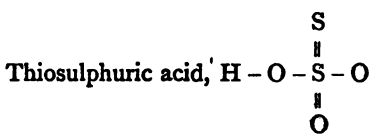
Sulphurous anhydride, O = S = O.

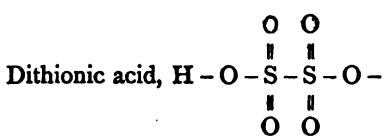
Sulphurous acid, $H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-O-H$.

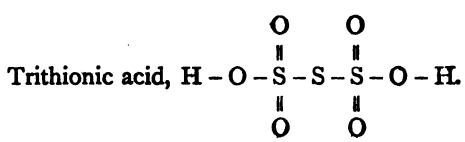
Sulphuric anhydride, $O=\overset{\overset{O}{\|}}{S}=O$.

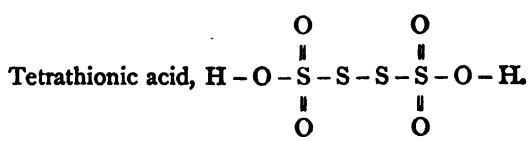

Sulphuric acid, H – O – S – O – H.
O
O

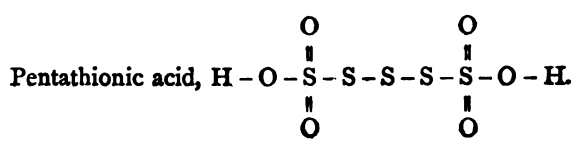

Nordhausen sulphuric acid, H – O – S – O – S – O – H.
O O
O O


Thiosulphuric acid, H – O – S – O – H.
S
O


Dithionic acid, H – O – S – S – O – H.
O O
O O


Trithionic acid, H – O – S – S – S – O – H.
O O
O O


Tetrathionic acid, H – O – S – S – S – S – O – H.
O O
O O


Pentathionic acid, H – O – S – S – S – S – S – O – H.
O O
O O

To prepare sodic hyposulphite, I pass a stream of sulphurous anhydride through an aqueous solution of sodic carbonate, when the latter is decomposed with effervescence, and a solution of sodic sulphite is obtained. I next digest this solution with powdered sulphur, which is gradually dissolved, and enters into combination with the sulphite. On evaporating, crystals of sodic hyposulphite are obtained.

7. What volume of hydrogen, measured at 12° C. and 750 mm., is disengaged when 100 grammes of zinc dissolve in dilute sulphuric acid?

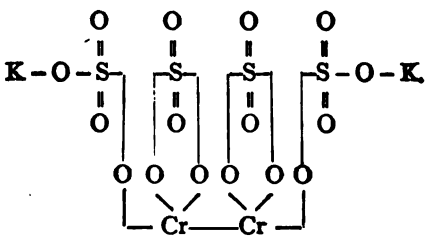
The reaction is $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$.

Therefore for every 1 atom or 65 parts of zinc dissolved, 2 atoms or 2 parts of hydrogen are set free.

∴ as 65 : 2 :: 100 : 3·076 grammes of hydrogen at 0° C. and 760 mm. One litre of hydrogen at 0° C. and 760 mm. weighs 0·0896 grammes, and 3·076 grammes therefore equal $\left(\frac{3{\cdot}076}{0{\cdot}0896} =\right)$ 34·308 litres. Making the correction for the given temperature and pressure at which the gas is measured, we get $\frac{34{\cdot}308 \times 760 \times (273+12)}{750 \times 273} = 36{\cdot}293$ litres of hydrogen at 12° C. and 750 mm.

8. Give the constitutional and graphic formulæ of the following compounds:—Chrome alum, bleaching powder, ferric pyrophosphate, red potassic chromate, and periodic acid.

Chrome alum, $S_4O_8(KO)_2Cr_2O_6$.



Bleaching powder, Ca(OCl)Cl Cl – Ca – O – Cl

extinguished, because the temperature of the flame is not sufficiently high to decompose the nitrous oxide, and thus obtain the supply of oxygen necessary for the support of combustion; (*b*) phosphorus, in brilliant combustion, has a temperature sufficiently high to decompose nitric oxide, and it therefore continues to burn when plunged into this gas; (*c*) when carbonic anhydride is passed over heated sodium, the gas is decomposed, and a carbonate of the metal formed, $3CO_2 + 2Na_2 = 2Na_2CO_3 + C$; (*d*) steam passed over red-hot manganese is decomposed, the metal being oxidized and hydrogen set free.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1876.

1. A wooden lath is suspended horizontally by means of a thread. A dry glass rod or tube is now briskly rubbed with warm silk, and then brought near to one end of the suspended lath; what occurs?

By rubbing the dry glass or tube with warm silk, electricity is developed, and the rod, being held near to the wooden lath, attracts it even when the two are still separated by some distance; the force of electrical attraction is seen capable of acting through an appreciable space. If the lath touch the glass rod or tube, the two momentarily remain in contact, and then the lath is repelled, the repulsive force, like its opposite, continuing to act whilst the bodies are apart. The reason of the lath being repelled after contact with the glass is that 'like electricities repel, unlike attract,' and on touching the glass the lath became charged with a portion of the positive electricity which had been there generated.

2. What happens when a glass rod moistened with concentrated sulphuric acid is brought very near to a small heap of a mixture of sugar and potassic chlorate, but so as not to touch the heap?

There is no reaction, for chemical force is unable to act through the smallest interval, and nothing short of actual contact will permit its coming into play. The force of chemical affinity is thus different from the force considered in the previous question.

3. Into a boiling solution of caustic soda I drop some fragments of granulated zinc. What chemical change, if any, takes place?

Sodic zinc oxide is produced, and hydrogen set free in accordance with the following equation:—

$$2NaHO + Zn = Zn(NaO)_2 + H_2.$$

4. What changes take place when zinc dissolves in dilute nitric acid?

Nitrous oxide or laughing gas and zincic nitrate are produced. The reaction is expressed as follows :—

$$10HNO_3 + Zn_4 = ON_2 + 4Zn2NO_3 + 5H_2O.$$

5. I heat, as strongly as possible, a fragment of each of the following substances in a glass tube through which a current of air is passing: Sulphur, phosphorus, boron, charcoal. What chemical changes take place?

The sulphur burns with the production of sulphurous anhydride :—

$$S + O_2 = SO_2.$$

The phosphorus produces phosphoric anhydride :—

$$2P_2 + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

The boron is superficially oxidized to boric anhydride, but this oxide, being non-volatile, protects the element from complete oxidation. The charcoal burns with the production of carbonic anhydride :—

$$C + O_2 = CO_2.$$

6. I put some gold leaf into a jar of nitric acid and into one of liquid hydrochloric acid; what takes place? I mix the contents of the two jars; what then occurs?

The gold leaf is not attacked by either the nitric or hydrochloric acid used separately, but on mixing the two we produce *aqua regia*, which dissolves the gold with the production of auric chloride.

7. State which of the following substances are solid, liquid, or gaseous at the freezing-point of water :—Sulphurous anhydride, ammonia, sulphuric anhydride, chlorine, nitric oxide, nitric acid, sulphuretted hydrogen, and hydroxyl.

The following are gaseous at the given temperature, viz. sulphurous anhydride, ammonia, chlorine, nitric oxide, and sulphuretted hydrogen; nitric acid and hydroxyl are liquid, and sulphuric anhydride is solid.

8. Divide the following substances into elements and compounds :— Diamond, graphite, charcoal, glass, lime, ozone, iron, gold, water, ammonia, and flint.

Elements.	*Compounds.*
Diamond, graphite, charcoal, ozone, iron, gold.	Glass, lime, water, ammonia, flint.

9. What is the percentage composition of ammonic chloride?

Ammonic chloride, NH_4Cl; molecular weight 53·5.

As	53·5 : 14	:: 100 : 26·16	per cent. of	nitrogen.
„	53·5 : 4	:: 100 : 7·47	„	hydrogen.
„	53·5 : 35·5	:: 100 : 66·35	„	chlorine.
		99·98		

10. Draw the graphic formulæ of the following compounds, and mention the atomicity of each element contained in them:—Potassic chlorate, metaboric acid, carbonic anhydride, nitrous acid, and sulphuric anhydride.

Potassic chlorate, $K-O-O-O-Cl$. Potassium and chlorine monads, oxygen dyad.

Metaboric acid, $O=B-O-H$. Boron triad, oxygen dyad, and hydrogen monad.

Carbonic anhydride, $O=C=O$. Carbon tetrad and oxygen dyad.

Nitrous acid, $O=N-O-H$. Nitrogen triad, oxygen dyad and hydrogen monad.

Sulphuric anhydride, $\begin{matrix} O & O \\ \diagdown\!\diagup & \diagdown\!\diagup \\ & S \\ & \| \\ & O \end{matrix}$ Sulphur hexad, oxygen dyad.

11. Express in words the meaning of the following equation:—

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + OH_2.$$

Calcic carbonate, or chalk added to hydrochloric acid yields calcic chloride, carbonic anhydride, and water.

12. What is the chemical formula of a body having the following percentage composition:—

S, . . .	32·65
O, . . .	65·31
H, . . .	2·04
	100·00

$$\frac{32·65}{32} = 1·02, \quad \frac{65·31}{16} = 4·08, \quad \frac{2·04}{1} = 2·04.$$

Dividing each by the lowest, we get

$\frac{1·02}{1·02} = 1$ sulphur, $\frac{4·08}{1·02} = 4$ oxygen, $\frac{2·04}{1·02} = 2$ hydrogen.

The required formula is therefore SO_4H_2 or H_2SO_4.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1876.

1. What changes take place when the following salts are heated to redness in the open air:—Hydric disodic phosphate, microcosmic salt, magnesic carbonate, and baric carbonate?

Hydric disodic phosphate loses water and yields sodic pyrophosphate:—

$$2HNa_2PO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Microcosmic salt loses ammonia and water, and forms sodic metaphosphate:—

$$HNaNH_4PO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Magnesic carbonate loses carbonic anhydride, and magnesic oxide is produced:—

$$MgCO_3 = MgO + CO_2,$$

and baric carbonate is unchanged by ignition except in the presence of reducing agents.

2. How would you prepare arseniuretted hydrogen? Express the chemical changes which this gas undergoes when it burns in air. What are its chief properties?

If the arseniuretted hydrogen were required pure, I would prepare it by the action of sulphuric acid on an alloy of arsenic and zinc, thus:—

$$3H_2SO_4 + As_2Zn_3 = 3ZnSO_4 + 2AsH_3.$$

It may also be prepared by the action of nascent hydrogen upon soluble arsenic compounds, for example, by introducing arsenious acid into an ordinary Marsh's apparatus, in which hydrogen was being generated, where the reaction would be as follows:—

$$H_3AsO_3 + 3H_2 = AsH_3 + 3H_2O.$$

Arseniuretted hydrogen burnt with free access of air forms water and arsenious anhydride, thus :—

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O.$$

With a limited supply of air, water and free arsenic are produced :—

$$4AsH_3 + 3O_2 = As_4 + 6H_2O.$$

Arseniuretted hydrogen is a colourless neutral gas, possessing a disagreeable odour and intensely poisonous properties. It condenses at $-40°$ C. to a colourless transparent liquid, is slightly soluble in water, in contact with which it becomes oxidized. It burns with a bluish-white flame, and is decomposed by chlorine.

3. What metals are precipitated as sulphides when their acid solutions are first supersaturated with ammonia and then treated with excess of ammonic sulphide ?

Cobalt, nickel, manganese, zinc, and iron.

4. Explain what takes place when sulphuretted hydrogen is passed into solution of sulphurous acid.

Pentathionic acid and water are formed and sulphur set free in accordance with the following equation :—

$$5SH_2 + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 4H_2O + S_5.$$

5. Describe the chief properties of nickel, and point out the differences in chemical deportment between this metal and cobalt.

Nickel is a white metal resembling silver, possessing considerable brilliancy when polished, and not readily tarnished on exposure to the air, though it is oxidized at high temperature. It melts at a higher point than cast iron; is malleable, ductile, and slightly magnetic; is readily attacked by chlorine and bromine when suspended in water; is easily dissolved by nitric acid and by *aqua regia*, more slowly by dilute sulphuric and hydrochloric acids: it forms several useful alloys. Cyanides of nickel and cobalt are both soluble in excess of potassic cyanide, and are re-precipitated by the addition of hydrochloric or sulphuric acids. If, however, the solution of the cyanides of nickel and cobalt in potassic cyanide be boiled with free hydrocyanic acid, a tripotassic cobalticyanide and nickelous potassic cyanide are at the same time produced, and the subsequent addition of acids will fail to precipitate the cobaltous cyanide though the nickel

fall as before. If potash or soda be added to the potassic cyanide solution, and chlorine be passed through it in the cold, the nickel gradually separates as a black hydrate, whilst the cobalt is unprecipitated. Again, an addition of mercuric nitrate solution in slight excess to the solution of mixed tripotassic cobalticyanide and potassic nickelous cyanide, precipitates nickelous hydrate, whilst the cobalt remains untouched, or the nickelous hydrate may be similarly precipitated by an addition of sodic chloride to the boiling alkaline liquid. Finally, if a salt of cobalt be heated at the blowpipe in a borax bead, on a loop of platinum wire, the bead becomes of a rich blue colour. If a salt of nickel be similarly heated, a greenish-brown bead is obtained. These reactions indicate the chief differences in chemical deportment between the two metals.

6. What do you mean by the terms absolute, latent, and active atomicity? Mention some chemical reactions in which the active atomicity of an element undergoes change.

The maximum number of bonds or points of attachment possessed by an element is termed its absolute atomicity; the number of bonds combined together and not employed in linking the element to another atom represents its latent atomicity; and the bonds engaged in uniting one atom to other atoms, that is, the difference between the active and latent atomicity, represent the active atomicity of the element. See also the answer to Question 2, Elementary Inorganic, 1870. When carbonic oxide is burnt, the active atomicity of the carbon is increased from the dyadic to the tetradic state: it ceases to have any bonds latent; and when chlorine in excess acts upon ammonic chloride, the nitrogen is reduced from the pentadic condition to the triad state, and two bonds become latent:—

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

7. How much sulphuric acid is required to decompose 500 grammes of sodic carbonate, and what will be the volume of the liberated carbonic anhydride?

The reaction is as follows:—

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2,$$

and for each equivalent of sodic carbonate there will be an equivalent of carbonic anhydride. The weight of the latter pro

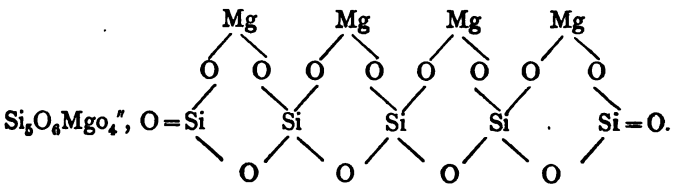
duced will therefore be in the proportion of its molecular weight compared with the molecular weight of sodic carbonate, namely :—

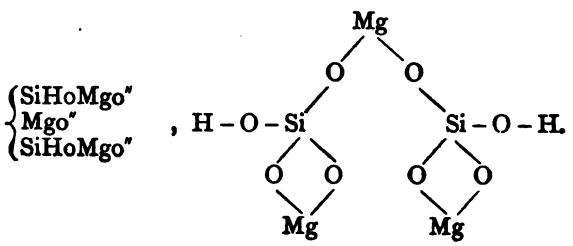
As 106 : 44 :: 500 grammes : 207·54 grammes.

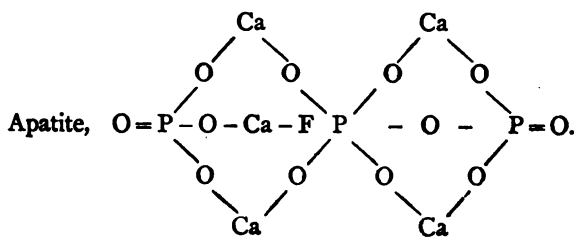
But a litre of carbonic anhydride weighs 22 criths or (0·0896 × 22 =) 1·97 grammes, and therefore 207·54 grammes of carbonic anhydride equals $\left(\frac{207\cdot54}{1\cdot97} = \right)$ 105·3 litres, which is therefore the required volume of carbonic anhydride.

8. Draw out the graphic formulæ of the following compounds :—

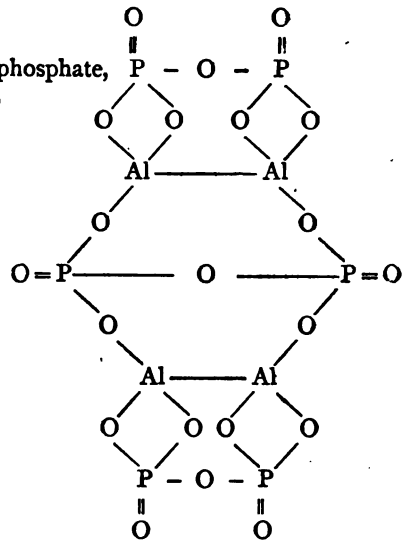
$Si_5O_6Mgo_4''$, $\begin{cases} SiHoMgo'' \\ Mgo'' \\ SiHoMgo'' \end{cases}$, apatite, and aluminic pyrophosphate.







Aluminic pyrophosphate, $(Al_2O_6)_2P_2O_3$,



9. Describe four methods of preparing carbonic oxide. Give equations, and sketch the apparatus which you would use in each case.

See answer to Question 1, Elementary Inorganic, 1874.

I may also prepare carbonic oxide—

(1) By passing carbonic anhydride over red-hot charcoal, by which means the anhydride is reduced, thus:—

$$CO_2 + C = 2CO.$$

(2) By heating a carbonate with carbon, as in a limekiln, when the carbonate is reduced to an oxide, and carbonic oxide is produced:—

$$CaCO_3 + C = CaO + 2CO.$$

(3) By heating oxalic acid with sulphuric acid, when water is abstracted from the oxalic acid, and carbonic anhydride and carbonic oxide are produced. The former of these two gases are removed from the latter by passing the gas through a solution of potash or soda, when the anhydride is absorbed, and the carbonic oxide passing on is collected in the usual way over water. The reaction is as follows:—

$$\left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right. = H_2O + CO + CO_2$$

10. Give the names and formulæ of the compounds of bismuth with chlorine, oxygen, hydroxyl, and sulphur.

Bismuthous chloride, $BiCl_3$.

Dibismuthous tetrachloride, $\begin{cases} BiCl_2 \\ BiCl_2 \end{cases}$

Dibismuthous dioxide, $\begin{cases} BiO. \\ BiO. \end{cases}$

Bismuthous oxide, Bi_2O_3.

Dibismuthous tetraoxide, Bi_2O_4.

Bismuthic anhydride, Bi_2O_5.

Metabismuthous acid, $HBiO_2$.

Metabismuthic acid, $HBiO_3$.

Dibismuthous disulphide, Bi_2S_2.

Bismuthous sulphide, Bi_2S_2.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1877.

1. Describe an experiment for proving that water is a compound body, and state precisely the conclusions to which the experiment leads you.

See answer to Question 6, Elementary Inorganic, 1870.

2. What happens when sulphuric acid is poured upon (1) rock salt, (2) chalk, (3) saltpetre? Give equations.

(1) Hydric sodic sulphate and hydrochloric acid are produced:—

$$NaCl + H_2SO_4 = HNaSO_4 + HCl.$$

(2) Calcic sulphate is produced and carbonic anhydride is given off:—

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

(3) Nitric acid is produced with hydric potassic sulphate at a low temperature, and with potassic sulphate when the heat is increased:—

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KNO_3 + KHSO_4.$$
$$KHSO_4 + KNO_3 = HNO_3 + K_2SO_4.$$

3. One volume of carbon monoxide (carbonic oxide) gas is mixed with two volumes of oxygen, and an electric spark passed through the mixture. What volume of carbon dioxide gas (carbonic anhydride) is formed, and what volume of oxygen left?

The volume of carbonic anhydride produced is the same as the volume of carbonic oxide with which the experiment was made, but the oxygen remaining is less than the original bulk of that gas by half a volume. The following equation expresses the change:—

$$CO + 2O_2 = CO_2 + O_2.$$

4. What happens when steam is passed through a red-hot porcelain tube, and when a mixture of steam and chlorine is passed through the same tube?

When steam alone is passed through a red-hot tube, it is not decomposed; but when mixed with chlorine, the dissociation of its elements is affected, the hydrogen combining with the chlorine to form hydrochloric acid, and oxygen being set free:—

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2.$$

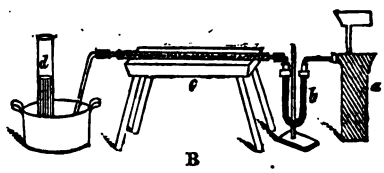
5. What takes place when electric sparks are passed through dry oxygen?

Ozone is produced.

6. Describe two methods for the preparation of nitrogen, expressing the reactions by equations, and giving drawings of the apparatus.

(1) Nitrogen may be prepared by removing the oxygen from atmospheric air by burning phosphorus in a bell jar standing in

A



B

a basin of water as shown at A. A piece of phosphorus in a small vessel is floated on the surface of the water in the basin, and being ignited is quickly covered with the bell jar, when it combines with the oxygen and leaves the nitrogen. Another method of removing the oxygen from air when larger quantities of nitrogen are required is figured at B. Air from a gasholder *a*, dried and freed from carbonic anhydride by passing through the U tube *b* filled with caustic potash, streams over red-hot copper in a finely-divided state contained in a combustion tube heated in a furnace as shown at *c*. The copper takes the oxygen,

forming oxide of copper, and the nitrogen passing through the bent tube is collected over mercury at *d*. We may also prepare nitrogen by heating in a flask ammonic nitrite or a mixture of ammonic chloride and sodic nitrite, and collecting the gas over water or mercury as before. The reactions are as follows:—

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$
$$NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + N_2 + 2H_2O.$$

7. How many milligrams of hydrogen are evolved when 460 milligrams of sodium (Na = 23) are thrown into water? Express the decomposition by an equation.

The decomposition is thus represented:—

$$2H_2O + Na_2 = 2NaHO + H_2.$$

And since for each atom of sodium employed an atom of hydrogen is set free, a simple proportion sum gives us the weight of hydrogen produced by the use of 460 milligrams of sodium. As 23 : 1 :: 460 mmgs. : 20 milligrams, the required weight.

8. Describe the allotropic forms of carbon. How would you prove that these different substances consist of the same element?

The allotropic forms of carbon are, (1) charcoal, (2) graphite, and (3) the diamond. Charcoal is the substance obtained by heating animal or vegetable matter out of contact with air. It is light and porous, of a dull black colour, without taste or smell, and incapable of crystallization. Graphite is the familiar 'black-lead' with which our stoves are polished. It occurs as the mineral plumbago, and it may also be prepared artificially, as, for example, by the action of intense heat upon the diamond, by heating amorphous carbon in the electric arc, or by dissolving charcoal in cast-iron and allowing it to crystallize out. This form of carbon crystallizes in six-sided rhombohedral plates, possesses metallic lustre, and a specific gravity of 2·5 as compared with 1·5, the specific gravity of charcoal. The third form of carbon, the diamond, differs altogether from the preceding varieties. It occurs in nature as a colourless crystal derived from the octohedron, and having a specific gravity of 3·5. It is the hardest substance known, a powerful refractor of light, capable of bearing a considerable degree of heat without change, and is quite unaffected by either acids or alkalies. Until recently its artificial production had never been claimed. These different forms of carbon are proved to be but varieties of the same element by the product of their combustion; for whether I burn

charcoal, graphite, or diamond, the product is always carbonic anhydride and nothing else.

9. How would you ascertain that ammonia is a compound containing nitrogen and hydrogen?

By decomposing the gas by passing a series of electric sparks through it, or by conducting the dry gas through a porcelain tube containing iron or copper turnings and heated to a bright redness. In either case the ammonia is resolved into its constituents, its volume becomes doubled, and the detonation of this resulting gas with oxygen in a eudiometer shows it to consist of one volume of nitrogen to three volumes of hydrogen. Further proof of this constitution is obtained by the decomposition of certain ammonia compounds under the influence of heat, as, for example, ammonia nitrite (see No. 6 above), which splits up into water and nitrogen.

10. Draw the graphic formulæ of water, hydrochloric acid, hydroxyl, metaboric acid, nitric acid, and sulphuric acid.

Hydroxyl, H – O – O – H; Metaboric acid, O = B – O – H.
See also answer to Question 7, Elementary Inorganic, 1871.

11. How many grains of oxygen are contained in 1 lb. of each of the following compounds:—Water, potassic chlorate, carbonic oxide, and ammonic nitrate?

Water, H_2O,	as	18 : 16 :: 7000 : 6222·2	grains of oxygen.
Potassic chlorate, $KClO_3$,	as	122·5 : 48 :: 7000 : 2742·8	,,
Carbonic oxide, CO,	as	28· : 16 :: 7000 : 4000·	,,
Ammonic nitrate, NH_4NO_3,	as	80· : 48 :: 7000 : 4200·	,,

12. Give the atomicity of each element in the following compounds:—

HCl, $(OH)_2$, NH_3, CO_2, SO_2, and SH_2.

HCl—Hydrogen and chlorine, both monads.
$(OH)_2$—Hydrogen monad, oxygen dyad.
NH_3— ,, ,, nitrogen triad.
CO_2—Carbon tetrad, oxygen dyad.
SO_2—Sulphur ,, ,,
SH_2— ,, dyad, hydrogen monad.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1877.

1. Explain by equations and otherwise, what takes place when chlorine gas is passed over red-hot (1) silicon, (2) diamond, (3) iron, (4) arsenic, (5) alumina.

(1) Silicic chloride is produced :—

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4.$$

(2) The diamond is unaffected.

(3) Ferric chloride is produced :—

$$Fe_2 + 3Cl_2 = Fe_2Cl_6.$$

(4) Arsenious chloride is formed :—

$$As_2 + 3Cl_2 = 2AsCl_3.$$

(5) Aluminic chloride is formed to a limited extent, oxygen being set free; but when the alumina is mixed with carbon and then heated in the current of chlorine, the decomposition of the oxide is complete, and in accordance with the following equation :—

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = Al_2Cl_6 + 3CO.$$

2. A colourless solution gives a heavy white precipitate with hydrochloric acid, insoluble in hot water, and turned black by ammonia. What metal does this indicate, and how would you prove the indication to be correct?

Mercury. Boiling the precipitate with *aqua regia*, I obtain its solution; and if a little of this be dropped upon a plate of copper, and after standing a short time be removed and the place rubbed with a cloth, the copper will be seen to be there covered with a bright metallic coating of mercury.

3. By what tests would you ascertain whether a sample of carbonate of potash contained (1) chloride, (2) sulphate, or (3) sulphide of potassium?

To test for chloride I add a little argentic nitrate to an aqueous solution of the carbonate acidified with nitric acid. Any chloride present would be precipitated as white curdy argentic chloride, practically insoluble in nitric acid, but soluble in ammonia, and turning blue on exposure to light. For sulphate I acidify an aqueous solution of the carbonate with hydrochloric acid, and add a few drops of baric chloride, which would precipitate any sulphuric acid as white granular baric sulphate insoluble in acids or alkalies. To test for sulphide, I treat a portion of the carbonate with a mineral acid in a test-tube, and allow the evolved gas to impinge against a test or filter paper moistened with a solution of acetate of lead. Should any sulphide be present, sulphuretted hydrogen will be driven off, which coming in contact with the acetate of lead, forms black plumbic sulphide, which is at once seen; or the evolved gas may be passed into a solution of lead acetate, when any sulphuretted hydrogen will be retained, and the black sulphide of lead be precipitated. Lastly, the offensive odour of this gas permits the detection of even very small quantities by the sense of smell alone.

4. Explain the reactions which occur (1) when zincic sulphide is digested with hydrochloric acid; (2) when ammonic sulphide is added to cupric sulphate; (3) when steam is passed over copper heated to redness; (4) when sulphuric acid is passed through a procelain tube heated to bright redness.

(1) The sulphide passes into solution, zinc chloride being formed; (2) brownish-black sulphide of copper is precipitated, and ammonic sulphate produced; (3) copper is not oxidized, and the steam is undecomposed; (4) sulphurous anhydride, water, and oxygen are produced.

5. A sample of water contains, in solution, in 100,000 parts, 16 parts of calcic carbonate, 5 parts of calcic sulphate, and 7 parts of common salt; what is its hardness, and how much will this hardness be reduced by boiling the water for half an hour?

The hardness of the water is 19·67 degrees, 16 degrees being due to the calcic carbonate and 3·67 degrees to the calcic sulphate, of which 1·36 parts are only equal to one part of carbonate. Common salt is not a hardening material. By boiling this water for half an hour, the hardness will be reduced

to 3·67 degrees, the permanent hardness due to the calcic sulphate for the soluble dihydric carbonate will be broken up, and the insoluble ordinary carbonate of lime precipitated.

6. How many litres of oxygen at 750 mm. and 15° C. can be obtained by heating 261 grains of manganese dioxide (black oxide of manganese), Mn=55.

The decomposition of the manganese dioxide is expressed by the following equation:—

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Therefore 261 ($55 + 32 \times 3 = 261$) grains of dioxide yield 32 grains or 2·07 grammes of oxygen; and a litre of oxygen at 0° C. and 760 mm. weighing 1·4336 grammes, 2·07 grammes equals $\left(\frac{2\cdot07}{1\cdot4336} = \right)$ 1·39 litres at 0° C. and 760 mm., which equal $\left(\frac{1\cdot39 \times 760 \times 288}{750 \times 273} = \right)$ 1·48 litres at 15° C. and 750 mm.

7. Give the molecular formula and the vapour density (H=1) of arsenic trioxide (arsenious anhydride).

$(As_2O_3)_2$. Vapour density 198.

8. Describe the mode of manufacture of bleaching powder. Write down the formula of this compound, and explain fully what happens when hydrochloric acid is added to it.

Well-burnt lime is slaked and exposed to the action of chlorine gas in chambers made of lead or of Yorkshire flagstones, and fitted with perforated shelves. The chlorine is usually generated from common salt, sodic nitrate, and sulphuric acid, thus:—

$$4NaCl + 2NaNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 2Cl_2 + N_2O_3 + 3H_2O.$$

The evolved gas is passed through concentrated sulphuric acid, which absorbs the nitrous anhydride, whilst the chlorine passes on to the chambers. By exposing the nitrous sulphuric acid to the influence of the atmosphere, nitric acid is produced, and the mixed acids may be used for producing fresh chlorine:—

$$2H_2SO_4 + 2HNO_3 + 4NaCl = 2Na_2SO_4 + 2Cl_2 + N_2O_3 + 3H_2O.$$

The chambers must be kept at a temperature not exceeding 38° C., and the lime goes on absorbing chlorine for three or four days:—

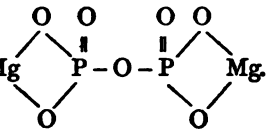
$$CaH_2O_2 + Cl_2 = Ca(OCl)Cl + H_2O.$$

When hydrochloric acid is added to bleaching powder, calcic chloride and water are formed, and free chlorine given off.

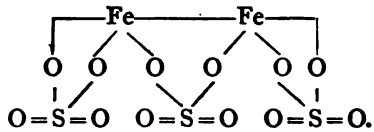
$$Ca(OCl)Cl + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

9. Give the graphic formulæ of the following compounds:—Magnesia pyrophosphate, ferric sulphate, potassic chlorate, ammonia alum, chlorochromic acid (chromic dichloro-dioxide), and bismuthous nitrate.

Magnesic pyrophosphate,

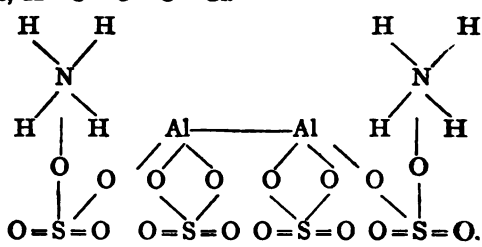


Ferric sulphate,

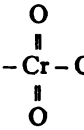


Potassic chlorate,

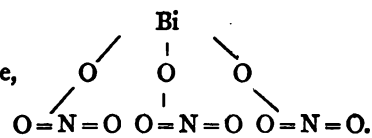
Ammonia alum,



Chlorochromic acid,



Bismuthous nitrate,



10. Describe the manufacture of soda-ash, expressing all chemical changes by equations.

See answer to Question 8, Inorganic Advanced, 1871.

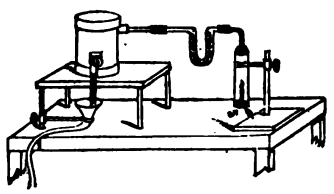
FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1878.

1. Describe an experiment to illustrate the indestructibility of matter in the case of a burning candle. Give a drawing of the apparatus you would use.

A U tube is filled with pieces of fused caustic potash or soda, and fitted with bent tubes, so that it may be attached to a glass



cylinder on one side and to an aspirator on the other. The cylinder is closed by corks at both ends, and through the upper cork passes the bent tube which places the interior of the cylinder in connection with the caustic alkali in the U tube, whilst the lower cork is pierced with several holes, in one of which is placed a small taper of known weight. The U tube, filled with alkali, is next weighed, and then quickly attached to the cylinder and aspirator respectively, and the cork at the lower end of the former is removed, the taper lighted, and the cork quickly replaced, the aspirator being at the same time started. Air is thus drawn through the apparatus by way of the holes around the taper in the cork closing the lower end of the cylinder, and any products of the combustion of the taper must pass over the alkali in the U tube. The taper burns, and to the eye gradually disappears. Our experiment is to show that, though lost to view, the material of which the taper was com-

posed has not been destroyed but only changed in form. We know that this material consists of carbon and of hydrogen. When carbon is burnt, it forms carbonic anhydride by combination with oxygen, and when hydrogen burns it forms water or steam also by combining with oxygen. The combustion of the taper then yields carbonic anhydride and water, both of which are absorbed by caustic alkali, and will be retained in passing through the U tube. After the taper has burned for a short time, it is extinguished and its loss in weight determined. The U tube is also again weighed, and its increase in weight will be found to be considerably greater than the loss by the taper; for not only does it contain the material of which the latter is deficient, but also the oxygen with which the carbon and hydrogen has combined. By repeating the experiment, with the exception that the taper is not lighted, it can be proved that the increased weight of the U tube is solely due to the combustion of the taper; for, after drawing air through the apparatus for the same time as before, the U tube will be found to have practically the same weight as at the commencement of the operation; and especially will this be so if the air drawn through be previously dried, which it may be in making the experiment with the lighted taper. The arrangement of the apparatus is shown in the annexed figure, where a can of water is made to play the part of an aspirator.

2. Hydrochloric acid is stated to be composed of equal volumes of chlorine and hydrogen united without condensation. How would you prove experimentally that this is the case (*a*) by analysis; (*b*) by synthesis?

See answer to Question 11, Elementary Inorganic, 1870. The explosive combination of hydrogen and chlorine there mentioned does not result in any change of volume, one volume each of hydrogen and of chlorine combining to form two volumes of hydrochloric acid gas.

3. I add sulphuric acid to a white salt, and effervescence occurs. What may this be caused by, and what tests must I apply to ascertain the nature of the gas which is evolved?

The white salt is probably a carbonate, and the effervescence is due to the evolution of carbonic anhydride. We identify this gas by passing it into clear lime water, in which carbonic anhydride immediately produces a precipitation of chalk, which

with excess of the gas is rendered soluble and again disappears. We next collect some of the gas, and on examination find it to be neither combustible nor a supporter of combustion; for a lighted taper lowered into a jar filled with the gas is immediately extinguished, and the gas does not take fire. It is also found to be heavy, and may be poured from one vessel to another like water. It possesses a faintly acid taste and odour, and under considerable pressure may be reduced to a liquid which, if allowed to suddenly expand, has its temperature so much lowered that the acid solidifies and is deposited in white snow-like flakes.

4. If I burn a piece of sulphur in a bottle filled with air, and another piece in a bottle filled with oxygen, what shall I find in each of the bottles after the combustion is finished? Give equations.

See answer to Question 10, Elementary Inorganic, 1871.

5. Describe two processes for the preparation of chlorine. Give an equation and a sketch of the apparatus in each case.

See answer to Question 5, Elementary Inorganic, 1873.

6. Into separate test glasses containing dilute hydrochloric acid I put the following substances:—Zinc, chalk, marble, common salt, charcoal, iron, and gold. Mention the chemical changes which take place, and give equations.

(1) Zincic chloride is formed and hydrogen set free, thus:—

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

(2) Calcic chloride and water are formed, and carbonic anhydride set free:—

$$COCao'' + 2HCl = CaCl + H_2O + CO_2.$$

(3) The same changes as with chalk.
(4) The salt dissolves without change.
(5) The charcoal is unaffected.
(6) Ferrous chloride is formed with evolution of hydrogen:—

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2.$$

(7) Gold is unaffected by the hydrochloric acid.

7. Air contains 23 per cent. of its weight of oxygen. How many grams of phosphorus are needed to burn out the whole of the oxygen in 100 grams of air when the highest oxide of phosphorus is formed? P = 31.

In 100 grams of air there are 23 grams of oxygen. The

highest oxide of phosphorus is P_2O_5, in which 31 parts of phosphorus are combined with 80 parts of oxygen. The proportion required will therefore be as 80 : 23 :: 62 : 17·825, that is, 23 grams of oxygen combine with 17·825 grams of phosphorus.

8. Calculate the percentage composition of potassium chlorate (chlorate of potash). (K = 39, Cl = 35·37, O = 16.)

The molecular weight of potassic chlorate is 122·37.

∴ as 122·37 : 39 :: 100 : 31·87 per cent. of potassium.
„ 122·37 : 35·37 :: 100 : 28·90 „ chlorine.
„ 122·37 : 48 :: 100 : 48 „ oxygen.

9. How would you prove that the gas obtained by pouring sulphuric acid upon ferrous sulphide contains both sulphur and hydrogen?

The gas obtained is sulphuretted hydrogen. Taking a certain bulk, I pass chlorine into it and find that a decomposition immediately occurs, hydrochloric acid being formed and sulphur deposited. Again, in another measured quantity I heat some granulated tin: stannic sulphide is formed and a volume of hydrogen remains equal to the quantity of gas with which the experiment was commenced. Thus I prove that the gas yielded by the action of sulphuric acid upon ferrous sulphide contains both sulphur and hydrogen.

10. Draw the graphic formulæ of the following compounds:—Ammonia, water, sulphuretted hydrogen. Give the active atomicity of each element in the following compounds:—

CH_4, SO_2Ho_2, PF_5, CrF_6, and SO_2.

Ammonia, . Water, H – O – H.

Sulphuretted hydrogen, H – S – H.

CH_4, . Carbon tetrad, hydrogen monad.
SO_2Ho_2, Sulphur hexad, oxygen dyad, and hydrogen monad.
PF_5, . Phosphorus pentad, fluorine monad.
CrF_6, . Chromium hexad, fluorine monad.
SO_2 . Sulphur tetrad, oxygen dyad.

11. Express in words the meaning of the following equation :—

$$OKH + HCl = KCl + OH_2.$$

By the action of hydrochloric acid on potash there are formed potassic chloride and water, or, by the mutual action of one molecule of potash with one molecule of hydrochloric acid, or 56 parts by weight of the former with 36·5 parts of the latter, there are produced one molecule or 74·5 parts of potassic chloride, and one molecule or 18 parts of water.

12. Classify the following substances into elements and compounds :— Steam, ice, sulphur, hydroxyl, ammonia, common salt, marble, and carbonic anhydride.

Elements.	Compounds.
Sulphur.	Steam, ice, hydroxyl, ammonia, common salt, marble, and carbonic anhydride.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1878.

1. Explain, both by description and by equations, the reactions which occur and the properties of the products obtained when strong sulphuric acid is heated together with (1) copper; (2) platinum; (3) fluor-spar; (4) chalk; (5) flint.

(1) Sulphurous anhydride, sulphate of copper, and water are produced :—

$$Cu + 2H_2SO_4 = SO_2 + CuSo_4 + 2H_2O.$$

Sulphurous anhydride is a colourless gas of pungent suffocating odour, very soluble in water, with which it forms a solution of sulphurous acid. It is non-inflammable and a non-supporter of combustion, readily condensed, with cold and pressure, to a liquid, and with greater reduction of temperature may be frozen. Copper sulphate, a salt largely used in the arts, is soluble in four times its weight of water, and forms blue crystals of doubly oblique rhombic form.

(2) Platinum is unaffected by being heated with sulphuric acid.

(3) Hydrofluoric acid and calcic sulphate are formed :—

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSo_4 + 2HF.$$

Hydrofluoric acid is a colourless mobile liquid which boils at 19·4° C., has an intensely corrosive action upon the skin, eagerly combines with water, etches glass, and, when dilute, attacks all metals except the royal metals. Calcic sulphate is a white salt, but little soluble in water, and largely occurring in nature.

(4) Calcic sulphate and water are formed, and carbonic anhydride given off :—

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Carbonic anhydride is a heavy colourless gas. See also answer to Question 3, Elementary Inorganic, 1878.

(5) Flint is unaffected.

2. A powdered mineral, when mixed with carbonate of soda and heated on charcoal before the blowpipe, gives a bright malleable metallic bead. This when boiled with nitric acid yields a white insoluble powder. What metal do these reactions indicate, and what confirmatory tests would you use?

Tin is indicated. I boil the metallic bead with hydrochloric acid until solution is effected, and taking a portion of this liquid, I add to it a little mercuric chloride solution, when a white precipitate of mercurous chloride, which turns black by treatment with ammonia, proves the presence of tin by its reducing action. Another portion of the hydrochloric acid solution of the metallic bead I render dilute and add sulphuretted hydrogen water, when a dark brown precipitate of stannous sulphide confirms the indentification of the metal as tin.

3. Describe verbally and by equations the changes (if any) which take place when the following elements are heated to redness in a current of air :—Phosphorus, arsenic, platinum, lead, iron, and nickel.

(1) Phosphorus forms phosphoric anhydride :—

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

(2) Arsenious oxide is produced :—

$$As_4 + 3O_2 = \begin{cases} As_2O_3. \\ As_2O_5. \end{cases}$$

(3) Platinum is unaffected.

(4) Lead oxide is formed :—

$$Pb_2 + O_2 = 2PbO.$$

(5) Magnetic oxide of iron is produced :—

$$3Fe_2 + 4O_2 = 2Fe_3O_4.$$

(6) Nickelous oxide is formed :—

$$Ni_2 + O_2 = 2NiO.$$

4. Explain minutely the processes you would adopt for the detection of a cadmium compound when present in solution together with a copper salt.

Having determined the isolation of these two metals from other elements—see answer to Question 6, Advanced Inorganic, 1870—

I add ammonia to the solution until strongly alkaline, and any precipitate, at first thrown down, has re-dissolved. I then add potassic cyanide until the blue colour which is formed by the copper salt on the addition of ammonia has disappeared, and pass a current of sulphuretted hydrogen through the liquid, when a yellow precipitate of cadmic sulphide, insoluble in dilute acids or in alkalies or alkaline sulphides, proves the metal.

5. Describe the manufacture of hydrochloric acid, give equations and sketches of the plant or apparatus employed.

See answer to Question 4, Advanced Inorganic, 1872.

6. What means would you adopt to obtain soluble silicic acid from flint? How can the former compound be converted into insoluble silica?

The flint is ground to powder and fused in small quantities at a time with about twice its weight of mixed sodic and potassic carbonates. The fused mass, after being allowed to cool, is digested with water, when the soluble alkaline silicate, formed during the combustion, slowly dissolves out, and on treating this solution with hydrochloric acid or passing through it a stream of carbonic anhydride, we obtain silicic acid in solution :—

$$Na_4SiO_4 + 4HCl = H_4SiO_4 + 4NaCl,$$

$$Na_4SiO_4 + 4H_2O + 4CO_2 = H_4SiO_4 + 4HNaCO_3.$$

On evaporating this solution a gelatinous mass separates, and on further heating, this is converted into insoluble Silicic anhydride :—

$$H_4SiO_4 = SiO_2 + 2H_2O.$$

7. Give the absolute, latent, and active atomicity of each element in the following compounds :—

CO, PCl_3, As_2O_5, HCl, SH_2, ON_2MnCl_2, and Cu_2Cl_2.

	Element.	Absolute atomicity.	Latent atomicity.	Active atomicity.
CO	Carbon.	Tetrad.	Dyad.	Dyad.
	Oxygen.	Dyad.	...	Dyad.
PCl_3	Phosphorus.	Pentad.	Dyad.	Triad.
	Chlorine.	Monad.	...	Monad.
As_2O_5	Arsenic.	Pentad.	...	Pentad.
	Oxygen.	Dyad.	...	Dyad.

	Element.	Absolute atomicity.	Latent atomicity.	Active atomicity.
HCl	Hydrogen.	Monad.	...	Monad.
	Chlorine.	„	...	„
SH_2	Sulphur.	Hexad.	Tetrad.	Dyad.
	Hydrogen.	Monad.	...	Monad.
ON_2	Oxygen.	Dyad.	...	Dyad.
	Nitrogen.	Pentad.	Tetrad.	Monad.
$MnCl_2$	Manganese.	Hexad.	Tetrad.	Dyad.
	Chlorine.	Monad.	...	Monad.
Cu_2Cl_2	Copper.	Dyad.	...	Dyad.
	Chlorine.	Monad.	...	Monad.

8. Give the formulæ, mode of preparation, properties, and molecular weights of the two chlorides of mercury. (Hg=200.)

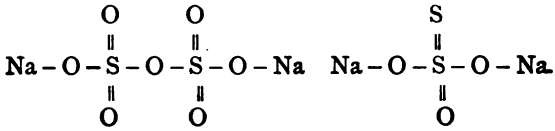
Mercurous chloride, Hg_2Cl_2, has a molecular weight of 471. It is usually prepared from a mixture of the higher chloride of mercury and a certain quantity of the metal. 19 parts of mercuric chloride are moistened with water or alcohol and triturated with 13 parts of mercury. The mixture is then heated in a closed vessel, when mercurous chloride sublimes as a semi-transparent fibrous mass; or if the vapour be conducted into a spacious chamber, the chloride is then deposited as a fine powder. It is finally washed to remove any traces of the higher chloride which may have escaped combination with an additional atom of mercury. Mercurous chloride is a tasteless salt insoluble in water, which sublimes in quadrilateral prisms terminated by four-sided pyramids. It is largely used in medicine, is decomposed into mercurous oxide by soda and potash, is converted into a black compound by ammonia, and sublimes before fusion.

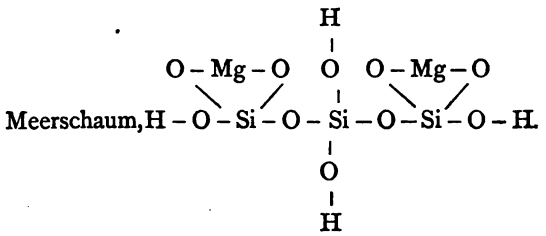
Mercuric chloride, $HgCl_2$, has a molecular weight of 271. It is prepared by intimately mixing $2\frac{1}{2}$ parts of mercuric sulphate with one part of sodic chloride or common salt, and subliming the mixture at a carefully-regulated temperature. Mercuric chloride is a transparent, colourless salt of acrid burning taste and extremely poisonous character. It is soluble in cold water, but still more so in boiling water, yielding an acid solution which is decomposed by long exposure to the light with deposition of the lower chloride. It is also soluble in alcohol, and from its coagulating albumin forms a powerful antiseptic, and is often used for the preservation of anatomical preparations, wood, cordage, canvas, etc.

9. Draw the graphic formulæ of the following compounds:—

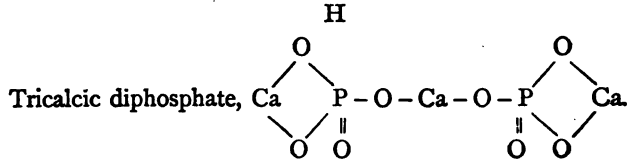
$$\left\{\begin{array}{l} SO_2(NaO) \\ O \\ SO_2(NaO) \end{array}\right., \; SS''O\,(NaO)_2.$$

meerschaum, tricalcic diphosphate, and chromic chloride.

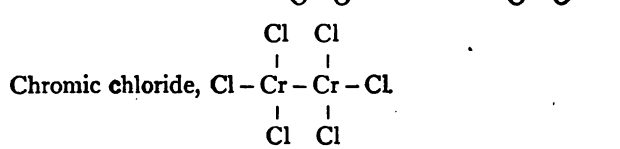




Meerschaum,



Tricalcic diphosphate,



Chromic chloride,

10. Name and formulate the compound radicals which you assume to be present in the following compounds:—Sulphuric acid, ammonic chloride, nitric acid, cupric carbonate, plumbic nitrate, and microcosmic salt.

Sulphuric acid—Hydroxyl, HO.
Ammonic chloride—Ammonium, NH_4.
Nitric acid—Hydroxyl, HO.
Cupric carbonate—Cuproxyl, CuO_2, and Hydroxyl, HO.
Plumbic nitrate—Plumboxyl, PbO_2.
Microcosmic salt, Hydroxyl, Ho, Sodoxyl, NaO, and Ammonoxyl, NH_4O.

nces.
some

the
gen

en
a
is

d
i
i

o
pa
th
the ... gas and
wat ... precipitated and thus renders the liquid turbid. The reaction is thus expressed :—

$$CaOH_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

G

3. Ammonia gas is led into solution of hydrochloric acid. What is produced? Give an equation. The resulting liquid is evaporated to dryness in a porcelain crucible, which is afterwards heated to redness. What will remain in the crucible?

Ammonic chloride is formed by the combination of the ammonia with the acid :—

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

On evaporating the solution the salt remains, but on being heated to redness the ammonic chloride sublimes, and nothing therefore is left in the crucible.

4. Carbonate of ammonia and nitric acid are given to you. How would you prepare nitrous oxide from these? Draw a sketch of the apparatus you would use, and give an equation showing the decomposition which takes place in making the gas.

See answer to Question 12, Elementary Inorganic.

5. Represent by equation, and otherwise describe what happens when oxalic acid is heated with strong sulphuric acid.

The oxalic acid is decomposed by the sulphuric acid abstracting from it the elements of water: the other products of the decomposition are carbonic oxide and carbonic anhydride, which are set free :—

$$\left\{\begin{matrix} COHO \\ COHO \end{matrix}\right. = H_2O + CO_2 + CO.$$

6. An excess of chlorine is passed through boiling milk of lime, and then potassic chloride added to the filtered liquid. Give the name and formula of the salt which crystallizes out.

When chlorine is passed through boiling milk of lime, calcic chlorate is formed :—

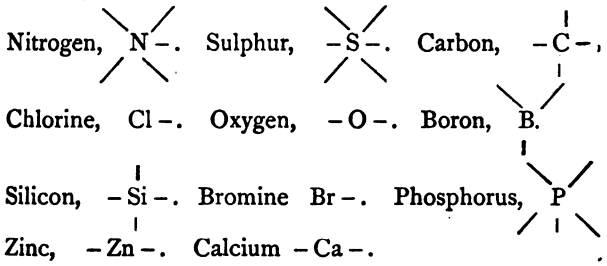
$$6CaOH_2O + 6Cl_2 = CaCl_2O_6 + CaCl_2 + 6H_2O\ ;$$

and when to this solution we add potassic chloride, we obtain potassic chlorate and calcic chloride :—

$$CaCl_2O_6 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2\ ;$$

and it is the former of these two salts, potassic chlorate, $KClO_3$, that crystallizes out.

7. Indicate by graphic notation the atomicity of the following element :— Nitrogen sulphur, carbon, chlorine, oxygen, boron, silicon, bromine, phosphorus, zinc, and calcium.



8. Translate into words the following equation :—

$$2OH_2 + K_2 = 2OKH + H_2.$$

By the action of two atoms of potassium upon two molecules of water, there are produced two molecules of potash and one molecule of hydrogen. In other words, 78 parts by weight of potassium acting upon 36 parts of water yield 112 parts of potash, and set free 2 parts of hydrogen.

9. By what properties is a metal distinguished from a non-metal? Arrange the following elements under the above heads :—

Cl. K. P. S. N. Na. As. H. Fe.

All the metals with the exception of mercury are solid at ordinary temperatures; they are practically opaque, and generally exhibit considerable reflective power, known as metallic lustre; they are good conductors of heat and of electricity; most metals are malleable and many are ductile, whilst their oxides are usually basic. A non-metal is distinguished by the absence of these properties or the possession of them to only a limited extent. The division of the elements into these two classes is, however, a somewhat arbitrary one, for they run gradually into each other, and certain members of the one class possess properties that are generally characteristic of members of the other class. Metals: K, Na, As, Fe. Non-metals: Cl, P, S, N, H.

10. How many litres of carbon dioxide (carbonic anhydride) will be formed by the complete combustion of 12 grams of carbon, and how many litres of oxygen will be required?

$C + O_2 = CO_2$ represents the production of carbonic anhydride by the combustion of carbon.

∴ as 12 : 44 :: 12 : 44. 44 grams of anhydride are produced, or $\left(\frac{44}{1{\cdot}97} =\right)$ 22·3 litres. And the oxygen required for the combustion of carbon is equal in bulk to the carbonic anhydride produced. 22·3 litres of oxygen are therefore needed.

11. How many pounds of nitric acid can be obtained from 150 pounds of nitre (potassium nitrate), and how many grains of sulphuric acid will be needed?

With a high temperature the production of nitric acid from nitre and sulphuric acid is thus expressed:—

$$2KNO + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3;$$

and the weight of nitric acid produced from 150 lbs. of nitre will be in the proportion of the molecular weights of these two compounds. Therefore as 101 : 63 :: 150 : 93·5. 93·5 lbs. of nitric acid will be obtained. To deduce the weight of sulphuric acid from the above equation, we frame another proportion in which we compare the molecular weight of sulphuric acid with twice that of nitre, thus: As 202 : 98 :: 150 lbs. : 72·77 lbs. or (72·77 + 7000 =) 509,390 grains.

12. A mixture of five volumes of hydrogen and three volumes of oxygen are exploded by an electric spark, will any gas remain? If so, how much, and how will you ascertain what it is?

The reaction will be thus expressed:—

$$5H_2 + 3O_2 = 5H_2O + O.$$

Water is produced and half a volume of oxygen remains over. On examining this gas I find it possesses all the properties of oxygen, for which see answer to Question 12, Elementary Inorganic, 1872. I also bring in contact with it a little pyrogallate of potash, by which I find it is readily absorbed with the production of a dark-brown colour in the liquid characteristic of oxygen.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1879.

1. Describe minutely the test you would adopt for the detection of the presence of arsenic in a sample of green wall-paper.

The pigment is dissolved from the paper by treatment with boiling hydrochloric acid, and the solution added to a Marsh's apparatus, in which hydrogen is generated from pure zinc and dilute sulphuric acid, or pieces of the paper may be placed directly in the flask in which the hydrogen is generated. If arsenic be present, arseniuretted hydrogen is produced and passes off with the hydrogen. I therefore lead the evolved gas through a solution of plumbic acetate to free it from impurities, and then into a solution of nitrate of silver, where the arseniuretted hydrogen is converted into arsenious acid and so retained. On adding to this solution a little dilute ammonic hydrate, a green, cloudy precipitation of tri-argentic arsenite occurs, the production of which proves the presence of arsenic in the paper. Or again, instead of passing the gas evolved from the first flask into nitrate of silver solution, it is dried by being passed through a tube filled with calcic chloride, and then led through a hard glass tube of small diameter, which in the middle has been drawn out to a capillary bore. If this latter tube be heated by a spirit lamp or Bunsen flame on the side of the contracted part nearest the flask, any arseniuretted hydrogen passing through the tube will be decomposed and metallic arsenic deposited as a mirror on the sides of the tube just beyond the extremity of the flame. A metallic deposit being obtained, proves the presence of either arsenic or antimony. To distinguish which of these elements it is, I pass sulphuretted hydrogen gas over the deposit whilst heat is applied, and then a current of dry hydrochloric acid gas without the application of heat. With the former, a sulphide of the metal

is produced, and on the passage of the latter gas the deposit, if sulphide of arsenic, is unchanged; whilst, on the other hand, if antimony sulphide, it is decomposed by the dry hydrochloric acid gas. Extremely small quantities of arsenic may by either of these methods be detected with certainty.

2. Give the equations representing the decompositions which occur when a current of sulphuretted hydrogen is passed through solutions of the following :—

(1) Antimony chloride. (2) Bismuth nitrate.
(3) Platinic chloride. (4) Ferric chloride.

(1) $2SbCl_3 + 3SH_2 = Sb_2S_3 + 6HCl$.
(2) $2Bi3NO_3 + 3SH2 = Bi_2S_3 + 6HNO_3$.
(3) $PtCl_4 + 2SH_2 = PtS_2 + 4HCl$.

The above reactions occur in acid solutions: in a similar solution of ferric chloride only sulphur separates from the decomposition of the sulphuretted hydrogen; but in an alkaline solution the reaction is as follows :—

(4) $Fe_2Cl_6 + 3SH_2 = 2FeS + 6HCl + S$.

3. A heavy white powder, insoluble in water, dissolves in hydrochloric acid with effervescence, and the solution tinges the flame green. What substance is indicated by these reactions, and what further tests would you employ to confirm your suspicions?

The substance indicated is baric carbonate, which is decomposed by hydrochloric acid with an evolution of carbonic anhydride, and the base examined at the blowpipe tinges the flame a pale green. To confirm barium, I add to a portion of the hydrochloric acid solution a little sulphuric acid: a heavy, white, insoluble precipitate is baric sulphate. Another portion of the acid solution I neutralize with ammonia, and add a little potassic bichromate solution, when a yellow precipitate of baric chromate falls, which is insoluble in potash, but readily soluble in hydrochloric or nitric acids. The carbonic anhydride may be identified by the precipitation which occurs when it is passed through a clear solution of calcic hydrate.

4. The following substances are ignited in a current of hydrogen. Explain the changes (if any) which occur, and give equations:—Chalk, quartz, galena, copper oxide, magnesia, cinnabar.

Chalk is reduced to lime, carbonic anhydride and water being evolved :—

$$CaCO_3 + H_2 = CaO + CO_2 + H_2O.$$

Quartz is unchanged. Galena is reduced to metallic lead, whilst sulphuretted hydrogen is set free:—

$$2PbS + 2H_2 = Pb_2 + 2SH_2.$$

Copper oxide is reduced with the production of water and metallic copper:—

$$2CuO + 2H_2 = Cu_2 + 2H_2O.$$

Magnesia is unchanged, and cinnabar is reduced to the metallic state with the evolution of SH_2:—

$$HgS + H_2 = Hg + SH_2.$$

5. How is bleaching powder manufactured? Give sketches of the apparatus used for making it on a large scale. Write down equations representing the reactions which occur when (1) hydrochloric acid and (2) sulphuric acid is added to bleaching powder.

See answer to Question 8, Advanced Inorganic, 1877. When sulphuric acid is added to bleaching powder, calcic sulphate and water are produced, and chlorine set free:—

$$Ca(OCl)Cl + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2.$$

6. What do you mean by absolute, latent, and active atomicity? Give a few examples illustrative of each species. What is the active atomicity of each element in carbonic oxide, sulphuretted hydrogen, carbonic anhydride, ammonia, zincic sulphate, and marsh gas?

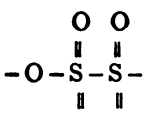
See Answer to Question 6, Advanced Inorganic, 1876.
Carbonic oxide, CO – C dyad, O dyad.
Sulphuretted hydrogen, SH_2 – S dyad, H monad.
Carbonic anhydride, CO_2 – C tetrad, O dyad.
Ammonia, NH_3 – N triad, H monad.
Zincic sulphate, $ZnSO_4$ – Zn dyad, S hexad, O dyad.
Marsh gas, CH_4 – C tetrad, H monad.

7[1] Give the empirical, molecular, and constitutional or graphic formulæ of ozone, hydroxyl, chloric peroxide, dithionic acid, and ferric chloride.

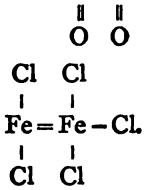
Ozone, O_3, O_3. $O-O\diagdown\diagup O$

Hydroxyl, HO, H_2O_2, H – O – O – H.
Chloric peroxide, ClO_2, Cl_2O_4, Cl – O – O – O – O – Cl.

Dithionic acid, HSO_3, $H_2S_2O_6$.



Ferric chloride, $FeCl_3$, Fe_2Cl_6.



8. How many milligrams of water are formed when an electric spark is passed through a mixture of 400 c.c. of hydrogen, and 150 c.c. of oxygen, measured at 10° C., and under a pressure of 740 mm.?

400 c.c. of hydrogen at 10° C. and 740 mm. equals $\left(\frac{400 \times 740 \times 273}{760 \times 283} =\right) 375{\cdot}7$ c.c. at 0° C., and 760 or 0·03366 grams. (As 1000 : 375·7 :: ·0896 : ·03366 grams.)

150 c.c. of oxygen at the above temperature and pressure similarly equals $\left(\frac{150 \times 740 \times 273}{760 \times 283} =\right) 140{\cdot}8$ c.c. or 0·2018 grams. (As 1000 : 140·8 :: ·0896 × 16 : 0·2018.) The weight of water produced by this weight of oxygen combining with the necessary quantity of hydrogen is therefore (as 16 : 18 :: 0·2018 : 0·2270) 0·2270 grams, or 227 milligrams.

9. State the principles of John Dalton's Atomic Theory. What facts of chemical combination does this theory explain?

Dalton's atomic theory supposes all matter to be made up of small indivisible particles termed atoms, all of which in the same kind of matter have the same mass and chemical properties, whilst they differ from the atoms of other kinds of matter, and that when union takes place between two different substances, combination is effected by the union of atom to atom. It will be seen that this law accounts for chemical combination being always *definite*—(1) in kind, and (2) in proportion—definite in kind, because a given compound can only be obtained by the union of certain elements. Thus, for example, water can only be formed by the union of hydrogen and oxygen atoms. No other elements enter into its composition, and nothing else than hydrogen and oxygen can be obtained by its decomposition.

And definite in proportion, because a compound being formed by the union of atoms, the weight of each element present will be determined by its atomic weight; and where one element combines with another in more than one proportion, it is always in the ratio of their atomic weights or simple multiples of the atomic weights of the other: the atoms of one element combining with one, two, three, or some other definite number of atoms of the other element, since the atom is indivisible. The same law also explains the *equivalence* of elements; for since atoms of different kinds have different weights, if an atom of one kind be replaced in a compound by an atom of another kind, they are equivalent to each other though the weight of each be not the same, but are in the proportion of their atomic weights. The atoms of some elements, however, are each equivalent to more than one atom of certain other elements, though always to a definite number of whole atoms. And lastly, since a given compound is always made up of the same kind of elements united in invariable proportions, the molecular weight of that compound is equal to the sum of the atomic weights of the individual atoms which enter into its composition.

10. What reasons have we for believing that the atom of tin is equivalent to four atoms of hydrogen? Tabulate the more important elements according to their atomicities.

Because a compound of tin with four atoms of chlorine is known, and each atom of chlorine is equal to an atom of hydrogen, and because the highest oxide of tin consists of one atom of this metal united with two atoms of oxygen, each of which is equivalent to two atoms of hydrogen.

Monad.—Hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, iodine, potassium, sodium, lithium, and silver.

Dyad.—Oxygen, barium, strontium, calcium, magnesium, zinc, cadmium, mercury, and copper.

Triad.—Boron and gold.

Tetrad.—Carbon, silicon, tin, aluminium, platinum, and lead.

Pentad.—Nitrogen, phosphorus, arsenic, and bismuth.

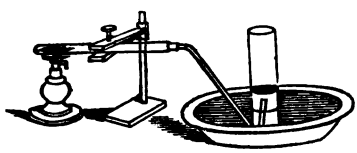
Hexad.—Sulphur, selenium, chromium, magnesium, iron, cobalt, nickel.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

INORGANIC.

1880

1. How would you prove by experiment that mercuric oxide is a compound and not an elementary substance? Sketch and describe the apparatus you would use for this purpose.

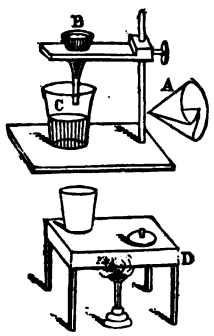


I heat a portion of the oxide in a tube by means of a spirit lamp, as shown in the annexed figure. Gas is evolved, which I collect in a glass jar over water, and on examining this gas I find it to be oxygen. In place of the oxide with which the experiment was commenced, the tube contains in its cooler part drops of a liquid of metallic appearance which run together, and are recognised as mercury. Thus from the substance started with I have obtained a gas and a metal, and so proved that the given material was a compound of the two.

2. A glass full of dirty water is given to you. Describe with sketch the plan you would adopt, first, for rendering the water clear, and secondly, for ascertaining whether the clear water contains any dissolved solid matter.

To render the water clear, I filter it through unsized paper (cut into a circular shape and folded as shown at A), placed in a glass funnel B. The clear filtrate is collected in the beaker C. To ascertain whether this latter contains any dissolved solid matter, I evaporate it by placing the beaker upon a water bath

as shown at D, when on the complete vaporization of the water any dissolved matter will be left as a dry solid upon the bottom of the beaker.



8. Describe accurately and fully the changes, if any, which occur when the following bodies are heated in a test-tube over a gas flame: (*a*) ammonium chloride (sal ammoniac), (*b*) sulphur, (*c*) graphite, (*d*) ammonia solution.

(*a*) Ammonium chloride sublimes unchanged; (*b*) sulphur behaves as described in Answer 2, Elementary Inorganic, 1874; (*c*) graphite is unaltered at the temperature to which it could be submitted under the circumstances stated; and (*d*) ammonia is driven off from the hydrate, so that in a very short time water only is left, and this too is quickly evaporated, leaving nothing behind.

4. Give two methods for preparing the lower oxide of sulphur, and state its properties and its formula. Also explain how it can be converted into the higher oxide.

Sulphurous anhydride may be prepared—

(1) By burning sulphur in air or oxygen and collecting the gaseous compound produced:—

$$S + O_2 = SO_2.$$

(2) By heating concentrated sulphuric acid with copper or mercury:—

$$2H_2SO_4 + Cu = SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O.$$
$$2H_2SO_4 + Hg = SO_2 + HgSO_4 + 2H_2O.$$

Sulphurous anhydride, SO_2, is a colourless transparent gas of suffocating odour and acid taste, neither inflammable nor a

supporter of combustion, very soluble in water, and easily condensed under cold and pressure to a liquid: it possesses powerful bleaching properties, and is largely used to bleach flannel, woollens, and silk. It may be converted into the higher oxide, SO_3, by being mixed with oxygen and passed over ignited spongy platinum:—

$$SO_2 + O = SO_3.$$

5. How would you prepare the following gases: CO_2; NH_3; HCl, in a dry and pure state? Give the equations. Also how would you fill a small bottle with each?

See answer to Question 2, Elementary Inorganic, 1872; 2, Advanced Inorganic, 1870; and 8, Elementary Inorganic, 1872. The hydrochloric acid *gas* being required, it must be collected by displacement, its great solubility forbidding its collection over water.

6. Three pint bottles of chlorine are given to you, describe the experiments you would make with them in order to show clearly the characteristic properties of this body.

Into one jar of chlorine I lower a lighted taper, and observe that though combustion is maintained, the flame becomes very smoky: the chlorine enters into combination with the hydrogen of the wax, forming hydrochloric acid, and the carbon is deposited. Into the second bottle I shake a little powdered metallic antimony, when sparks are seen from the spontaneous combustion of the metal and a cloud of white antimonic chloride is formed. Into the third bottle I drop a little water, and then a piece of cotton material which has been dyed with a vegetable substance, when I observe that the colour is immediately discharged and the cotton rag bleached. This again, as in the first experiment, shows the great affinity of chlorine for hydrogen. In this case the chlorine decomposes the water present, combining with its hydrogen to form hydrochloric acid, and setting free oxygen, which in its nascent state destroys the colouring matters by oxidation.

7. If twelve grams of pure carbon be completely burnt in the oxygen which is obtained by decomposing 122·5 grams of potassic chlorate, what is the weight of the product of the combustion formed, and what is the weight, if any, of oxygen remaining?

The decomposition of the chlorate is represented by the

following equation: $KClO_3 = KCl + 3O$, and the molecular weight of potassic chlorate being 122·5, the weight of oxygen produced from the given quantity of this salt is (3 × 16) 48 grams. But carbon on complete combustion forms carbonic anhydride:— $C + O_2 = CO_2$, one atom of carbon combining with two atoms of oxygen. Therefore 12 grams of carbon needs (16 × 2) 32 grams of oxygen for its complete combustion, and the carbonic anhydride produced weighs (12 + 32) 44 grams. Of the 48 grams of oxygen produced as above, 32 grams are used to burn the carbon and (48 − 32) 16 grams remain.

8. Name the chief properties of nitric acid. Point out in what respects nitric and sulphuric acids have similar properties, and, on the other hand, what differences there are which enable you readily to distinguish the one acid from the other.

Pure nitric acid is a colourless, limpid, strongly-fuming liquid of a specific gravity of 1·51, boiling at 84·5° C. with gradual decomposition. It is a powerfully corrosive liquid, which rapidly destroys organic matter, turns nitrogenous matter yellow, and is a useful solvent for many metals. Sulphuric acid, like nitric acid, is a colourless transparent liquid of most destructive action on organic bodies, though in a different way, and gives up oxygen to many metals, as in the production of sulphurous anhydride, No. 4 above. It differs from nitric acid in several important particulars. It is a heavy oily liquid of a specific gravity of 1·85, which does not fume in the air, but on the contrary abstracts water from it, for which it has a great affinity, and it boils at 325° C. The action of nitric acid on organic materials is an oxidizing one, whilst sulphuric acid chars them by abstracting the elements of water.

9. Explain fully what is meant by the following equation:—

$$H_2SO_4 + FeS = H_2S + FeSO_4.$$

By the action of one molecule or 98 parts by weight of sulphuric acid upon one molecule or 88 parts of ferrous sulphide, there are produced a molecule each of ferrous sulphate and of sulphuretted hydrogen gas, or 152 parts by weight of the former and 34 parts of the latter.

10. State why carbon is termed a tetrad element and oxygen a dyad element.

Carbon is termed a tetrad element because it is capable of combining with four monad elements, as in marsh gas, CH_4;

chloroform, $CHCl_3$; carbonic tetrachloride, CCl_4; or two dyad elements, as in carbonic anhydride, CO_2. Oxygen is said to be a dyad element because it is never known to combine directly with more than two monad elements, as in water, H_2O.

11. If 112 litres of hydrogen weigh ten grams, what is the weight in grams of the same volume of chlorine, and of the same volume of hydrochloric acid gas?

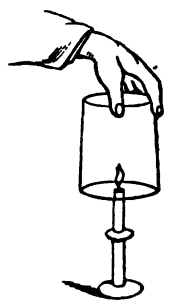
The molecular weights of hydrogen, of chlorine, and of hydrochloric acid being respectively as 2 : 71 : 36·5, if 112 litres of hydrogen weigh ten grams, the same volume of chlorine will weigh 355 grams (as 2 : 71 :: 10 : 355), and an equal volume of hydrochloric acid gas, 182·5 grams (as 2 : 36·5 :: 10 : 182·5).

12. Describe what you consider the best experimental proof that sulphur is a constituent of sulphuretted hydrogen.

See answer to Question 9, Elementary Inorganic, 1878.

QUESTIONS SET IN PRACTICAL EXAMINATION, FIRST OR ELEMENTARY STAGE, 1880.

1. Describe exactly how you would show the formation of water from burning hydrogen, and sketch the apparatus.



See answer to Question 1, Elementary Inorganic, 1870.

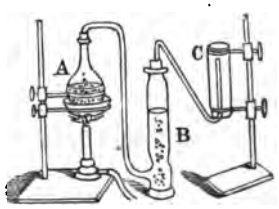
The sketch is appended.

2. Oxalic acid is heated with sulphuric acid; how would you experimentally prove that the gases evolved are carbonic anhydride (CO_2) and carbonic oxide (CO)?

I pass the evolved gases first through a solution of clear lime-water, and observe that a precipitate of chalk is there produced soluble in excess of the gas, but re-precipitated on boiling. After passing through the lime-water, I allow the gas to bubble through a strong solution of potash to retain the last portions of the carbonic anhydride and collect the residual gas over water. On examination, this gas proves to be combustible, burning with a lambent blue flame, and becoming fully oxidized to carbonic anhydride. Taking another portion of the gas and exploding it

in the eudiometer, this formation of carbonic anhydride may be exactly proved, and the exact composition of the monoxide be established.

3. Draw the apparatus, and describe how you would prepare ammonia (NH_3) from ordinary solution of ammonia.



I heat the ammonia solution in flask A by standing it in a basin of hot water, when ammonia gas comes off, which is dried by passing through the cylinder B filled with pieces of quicklime, and collected by displacement in the flask C.

4. A white powder is shaken up with distilled water; how would you ascertain whether any of it dissolves?

As described in Answer 2 of the foregoing theoretical paper.

5. How would you demonstrate the fact that carbon dioxide (CO_2) is heavier than air?

I fill a jar with the gas, and allow it to remain uncovered, and with the mouth upwards for a moment or two, and then lower into the jar a lighted taper which is extinguished as the flame enters the gas. I withdraw the taper, re-ignite it, and lower it into a second jar that contains none of the gas. The taper continues to burn. Having withdrawn the taper, I pour the gas as I would water from the first to the second jar, and again lower the lighted taper into the latter. It is extinguished now in the jar where it before continued to burn. Thus we see that carbonic anhydride does not escape when placed in an uncovered jar mouth upwards, and that it may be poured from vessel to vessel. Once more, we may balance two bell-jars, mouth upwards, at the ends of the arm of a balance. On pouring or leading carbonic anhydride into one of the bell-jars, that end of the balance will fall, and so demonstrate that this gas is heavier than air.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

INORGANIC.

1880.

1. Some hard waters can be softened by boiling, whilst others cannot. Explain the cause of this, and describe any other methods for softening waters.

Waters whose hardness is due to the presence of carbonates of the alkaline earths and of magnesium may be softened by boiling, whilst the hardness due to dissolved sulphates of these metals cannot be so got rid of, for the soluble dihydric carbonates which cause temporary hardness are broken up on ebullition, carbonic anhydride being expelled, and the insoluble ordinary carbonate precipitated, but the sulphates are unaffected by this treatment. The following equation shows the decomposition of the dicarbonate under the influence of heat:—

$$CaH_2{}_2CO_3 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

This decomposition of soluble dicarbonate into the ordinary carbonate may also be brought about by the addition of lime-water when the lime seizes upon the spare molecule of carbonic anhydride, with the result that both are precipitated, as shown by the following equation:—

$$CaH_2{}_2CO_3 + CaOH_2O = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

A third method of softening water, and one which applies both to temporary and permanent hardness, is the common housewife plan of adding sodic carbonate, by which the insoluble calcic carbonate is precipitated and the non-hardening soda salt remains in solution:—

$$CaH_2{}_2CO_3 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaHCO_3.$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

A fourth method is by distillation.

2. A solution containing a salt of a heavy metal gives a white precipitate with hydrochloric acid. What metals may possibly be present, and what tests would you apply to ascertain with certainty which one of these is contained in the solution?

The white precipitate thrown down by the addition of hydrochloric acid to a given solution indicates lead, mercury, or silver, or all three of these metals. To identify the element present, I filter the precipitate, wash it with cold water, then boil in water and filter whilst hot. Dividing the filtrate into two portions, I add sulphuric acid to the first, and obtaining a white precipitate soluble in ammonic acetate, prove lead, which I confirm by adding a few drops of a solution of potassic bichromate to the second part of the filtrate, when I obtain a yellow precipitate of chromate of lead soluble in potash and re-precipitated by acetic acid. To the portion of the original precipitate which was insoluble in boiling water, I add whilst on the filter paper a little ammonic hydrate, and collecting the liquid which filters through, observe whether the precipitate is blackened by this addition of ammonia. Should it be so, the presence of mercury in the lower state of oxidation is proved. If the precipitate be not blackened, it should be dissolved by ammonic hydrate. To the filtrate I therefore add nitric acid, when, if silver be present, a white curdy precipitate is thrown down on complete neutralization of the ammonia.

3. Explain both by description and by equations what happens when hot hydrochloric acid acts upon—(1) zinc, (2) tin, (3) quartz, (4) gold, (5) sulphide of antimony. Also state the chief properties of the resulting products.

(1) Zincic chloride is formed and hydrogen set free:—

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

Zincic chloride is a white deliquescent salt, fusible, distilling at a red heat, soluble in water and alcohol, and of powerful corrosive action on the skin.

Hydrogen is a colourless, tasteless, and odourless gas. It is combustible, burning with a very slightly luminous but intensely hot flame; it does not support combustion or animal life, is little soluble in water, and is the lightest substance known.

(2) Stannous chloride is formed and hydrogen evolved:—

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Stannous chloride is a white salt of powerful reducing action,

which oxidizes on exposure to the air, or when mixed with a large quantity of water.

(3) and (4) Quartz and gold are unaffected by boiling hydrochloric acid.

(5) Antimonious chloride is formed and sulphuretted hydrogen set free :—

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3SH_2.$$

Antimonious chloride is a white salt soluble in hydrochloric acid and in a small quantity of water. It is very deliquescent, readily fusible, and easily volatilized, has a powerfully corrosive action on animal tissues, and is used to protect gun barrels from rusting.

Sulphuretted hydrogen is a colourless gas having the exceedingly offensive odour of rotten eggs, of slightly acid but bitter and astringent taste, somewhat soluble in water, combustible with a bluish flame, condensible to a liquid and afterwards to a solid by the application of cold and pressure, and of poisonous effect upon the animal system. It is of considerable use in the laboratory of the chemist for separating and identifying the heavier metals.

4. A process similar to that used for preparing hydrochloric acid does not answer if applied to the preparation of hydriodic acid. Explain the cause of this difference, and state how you would prepare hydriodic acid pure, and give its chief properties.

Sulphuric acid cannot be employed for the preparation of hydriodic acid, because it decomposes a portion of the latter acid with the separation of iodine. Hydriodic acid is best prepared by the decomposition of phosphorous iodide with water :—

$$PI_3 + 3H_2O = 3HI + H_3PO_3.$$

It is a colourless, strongly-fuming acid gas, liquefying under pressure, solidifying at -55° C., and very soluble in water.

5. Arsenic is dissolved in nitric acid, and the excess of acid removed by boiling. Give the properties and composition of the substance remaining. If the liquid be gradually evaporated to dryness, and the residue heated ultimately to redness, what changes occur?

The substance that remains after dissolving arsenic in and removing the excess of nitric acid is arsenic acid, H_3AsO_4. Arsenic acid is a crystallizable compound, and a strong acid of powerfully poisonous character, soluble in nine times its weight

of water and also in alcohol, and reduced to arsenious acid by sulphuretted hydrogen and sulphurous acid. When heated, it first becomes anhydrous, forming the higher oxide: $2H_3AsO_4 = 3H_2O + As_2O_5$, and at a red heat loses oxygen, and is reduced to the lower oxide:—

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

6. Define the terms atom and molecule. Give the molecular weights of oxygen, chlorine, phosphorus, hydrochloric acid, arsenious acid (arsenic trioxide), nitric oxide, ammonia, and olefiant gas.

An atom is the smallest particle of an element that can enter into combination, or 'the proportional amount of any element represented by its atomic weight.' A molecule is the smallest quantity of an element or a compound capable of existing in the free state. The following are the required molecular weights:— Oxygen, 32; chlorine, 71; phosphorus, 124; hydrochloric acid, 36·5; arsenious acid (trioxide), 396; nitric oxide, 60; ammonia, 17; olefiant gas, 28.

7. All the gas obtained by treating 3 grams of calc-spar with acid is heated to 210° C., and then cooled to 15°. State what volume in cubic centimeters it will occupy in each case, the barometer remaining at 760 mm.

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

From this equation we see that one molecule of calc-spar yields one molecule of gas, and the weight of the latter will be in the proportion of its molecular weight to the molecular weight of the spar, or (as 100 : 44 :: 3 :) 1·32 grams. And 1 litre of carbonic anhydride weighs 1·9712 grams; therefore 1·32 grams equal 669·6 cubic centimeters (as 1·9712 : 1·32 :: 1000 : 669·6) at 0° C. and 760, which at 210° C. will equal 1184·6 cubic centimeters $\left(\frac{669 \times 273 + 210}{273} = 1184{\cdot}6\right)$, and at 15° C. will equal 705·7 cubic centimeters $\left(\frac{669 \times 273 + 15}{273} = 705{\cdot}7\right)$.

8. What increase in weight will occur in burning 10 grams of phosphorus in a tube through which oxygen is passed, supposing that none of the product be lost? How would you regain the phosphorus from the substance thus formed?

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5.$$

The increase in weight will be (as 62 : 142 :: 10 : 22·9) 12·9

grams, the weight of phosphoric anhydride produced being 22·9 grams. To recover the phosphorus from the oxide, I thoroughly mix the latter with powdered charcoal, and distil the mixture, when phosphorous vapour comes off, and may be condensed and collected under water in a suitable vessel.

9. Metallic bismuth and metallic antimony are acted upon separately by nitric acid. Describe what takes place in each case.

Bismuth is oxidized and rapidly dissolved with the formation of bismuthous nitrate, Bi_3NO_3. Antimony is attacked by the nitric acid and converted into the insoluble antimony pentoxide, Sb_2O_5.

10. Name the elements which form volatile compounds with hydrogen, arranging them according to their atomicities, and giving the formulæ of the hydrides.

Monaas.	*Dyads.*	*Tetrads.*	*Pentads.*
Fluorine, HF.	Oxygen, H_2O.	Carbon, CH_4.	Nitrogen, NH_3.
Chlorine, HCl.			Phosphorus, PH_3 and P_2H_4.
Bromine, HBr.			Arsenic, AsH_3.
Iodine, HI.			Antimony, SbH_3.

Hexads.
Sulphur, SH_2.
Selenium, SeH_2.
Tellurium, TeH_2.

INDEX.

INORGANIC.

Acids—
Arsenic, 114.
Chloric, 5.
Hydriodic, 26, 114.
Hydrochloric—*see* H.
Hydrofluoric, 36.
Hypochlorous, 5.
Metaphosphoric, 37.
Nitric, 109.
Oxalic, 98.
Pentathionic, 74.
Silicic, 94.
Sulphuric—*see* S.
Acids and alkalies, 61.
Air, composition of, 3.
Alums, 9, 46.
Ammonia, 5, 6, 8, 48, 60, 82, 111.
Analysis, 10, 23, 33, 44, 45, 52, 53, 54, 57, 74, 83, 84, 88, 93, 101, 102, 106, 110, 113.
Antimoniuretted hydrogen, 53.
Antimony, 116.
Argentic compounds, 64.
Arsenic, 101.
Arsenic acid, 114.
Arsenic, oxides of, 114.
Arsenious chloride, 56.
Arseniuretted hydrogen, 36, 53, 73.
Atomicity, 1, 24, 41, 75, 82, 94, 99, 103, 105, 109.
Atomic theory, 104.
Atoms, 115.

Baryta, 68.
Bismuth, 116.
Bleaching powder, 85, 103.
Boric anhydride, 5, 20.
Boron, 20.
Brass, 5.
Brimstone, action of heat upon, 47.
Bronze, 5.

Calculations, 6, 12, 17, 19, 22, 29, 30, 35, 41, 46, 49, 51, 55, 62, 63, 67, 72, 75, 79, 81, 82, 85, 89, 90, 99, 100, 104, 108, 110, 115.
Calomel, 5.
Carbon, different forms of, 81.
Carbonic anhydride, 5, 7, 27, 61, 110, 111.
Carbonic anhydride passed through solutions, 7, 32.
Carbonic oxide, 7, 47, 61, 77, 98, 110.
Chalk, 5.
Chemical action, 70.
Chloric acid, 5.
Chlorides of mercury, 95.
Chlorine, 5, 7, 40, 83, 108.
Chrome alum, 46.
Cobalt, 74.
Combustion of various substances, 7, 48, 55, 68.
Composition-percentage, 63, 72, 90.
Compound radicals, 6, 42, 62, 96.
Compounds and elements, 5.
Compounds and mixtures, 49.
Constitutional formulæ, 9, 37, 67.
Copper, 5.
Crith, 51.

Dalton's atomic theory, 104.
Diamond, 5, 81.

Electrical action, 70.
Electrolysis of water, 39.
Elements and compounds, 5, 17, 28, 71, 91.
Elements, non-metallic, 1, 2.
Epsom salts, 5.
Equations, meaning of, 17, 29, 42, 51, 63, 72, 91, 99, 109.
Equivalence, 1.
Eudiometric analysis of gases, 12, 32, 79, 100.

Formulæ, calculation of, 72.
Formulæ, constitutional, 9, 37, 67, 103.
Formulæ, empirical, 9, 103.
Formulæ, graphic, 18, 22, 28, 33, 41, 50, 67, 72, 76, 82, 86, 90, 96, 103.
Formulæ, molecular, 103.
Formulæ, rational, 9.
Formulæ, symbolic, 62.
Fused mixtures, 45.

Gold, 71.
Graphic formulæ, 18, 22, 28, 33, 41, 50, 67, 72, 76, 82, 86, 90, 96.
Graphite, 5.

Hardness of water, 24, 84, 112.
Heat, action of, on various substances, 9, 25, 45, 47, 71, 73, 83, 93, 102, 107.
Hydrides, 116.
Hydriodic acid, 26, 114.
Hydrochloric acid, 5, 16, 27, 80.
Hydrochloric acid, action on various substances, 60, 89, 113.
Hydrochloric acid composition, 6, 88.
Hydrochloric acid, preparation of, 29, 35, 108.
Hydrofluoric acid, 36.
Hydrogen, 29, 57, 70.
Hydrogen, combustion of, 1, 7, 27, 110.
Hydroxyl, 5, 64.
Hypochlorous acid, 5.
Hyposulphite of soda, 65.

Iodine, 5.

Laughing gas, 21.
Lead, 5.
Litmus, 61.

Magnesium, 38.
Matter indestructible, 87.
Mercuric iodide, 61.
Mercuric oxide, 48, 106.
Mercury chlorides, 95.
Metals and non-metals, 2, 11, 42, 62, 99.
Metals, reduction of, 45.
Metaphosphoric acid, 37.
Mixtures and compounds, 49.
Molecules, 115.

Nickel, 74.
Nitre, 5.
Nitric acid, 109.
Nitric anhydride, 5.
Nitric oxide, 7, 52.
Nitrogen, 2, 24, 80.
Nitrous oxide, 7, 21, 52.
Non-metals and metals, 2, 11, 42, 62, 99.

Oxalic acid, 98.
Oxidation and reduction, 40.
Oxide, 2.
Oxygen, 18, 31.
Ozone, 2, 61.

Pentathionic acid, 74.
Percentage composition, 63, 72, 90.
Phosphoric anhydride, 37.
Phosphorous acid, 37.
Phosphorous anhydride, 37.
Phosphorous chloride, 56.
Phosphorus, manufacture of, 43.
Platinum, 38.
Potassic chlorate, 98.

Radicals, compound, 6, 42, 62, 96.
Reactions, 7, 11, 22, 32, 64, 68, 70, 71, 74, 83, 84, 88, 92, 93, 97, 98, 102, 113, 115.
Red heat, action of, upon various substances, 9, 25, 73, 83, 93.
Red precipitate, 47.
Reduction and oxidation, 40, 102.
Reduction of metals, 45.

Sal-ammoniac, 6, 17, 38.
Separations, 41.

Silica, 26, 94.
Silicic acid, 94.
Silver compounds, 64.
Soda ash, manufacture of, 25.
Sodic hyposulphite, 65.
Solubility of gases, 30.
Steam, decomposition of, 38, 68, 80.
Sulphur, action of heat upon, 47.
Sulphur, combustion of, 20.
Sulphur compounds, 65, 107.
Sulphuretted hydrogen, 7, 90.
Sulphuretted hydrogen passed through various solutions, 11, 22, 74, 102.
Sulphuric acid, 16, 109.
Sulphuric acid, action of, 54, 79, 92, 98.
Sulphuric anhydride, 107.
Sulphurous anhydride, 5, 107.
Symbolic formulæ, 62.

Tin, 5.
Turmeric paper, 61.

Water, 1, 3, 110.
Water, action of, on various substances, 48, 52.
Water analysis, 57, 84, 106.
Water, electrolysis of, 39.
Water, hard and soft, 24, 57, 112.

Zinc, 71.

ORGANIC CHEMISTRY.

SYLLABUS OF THE EXAMINATIONS.

ORGANIC CHEMISTRY.

The following is the syllabus of the examinations of the Science and Art Department in Organic Chemistry:—

FIRST STAGE OR ELEMENTARY COURSE.

Pupils presenting themselves for examination will be expected to possess a knowledge of the following subjects:—

Distinction between organic and inorganic substances.

Principles of ultimate organic analysis. Detection and estimation of carbon and hydrogen in organic compounds. Calculation of percentage composition from the results of analysis, and of empirical formulæ from the percentage composition. Theory of compound radicals. Law of substitution. Evidence of the tetrad nature of carbon. Constitution of the saturated and non-saturated hydrocarbons, with one and two atoms of carbon.

Cyanogen. — Its composition, formation, and properties. Hydrocyanic acid.

Carbonyl Compounds.—Carbon monoxide, carbonyl chloride, carbonyl sulphide.

The Paraffins. — Marsh gas, methane or methyl hydride. Ethane or ethyl hydride. General formulæ of the series. General properties of the paraffins. Haloid substitution deriva-

tives. Methyl and ethyl chlorides and iodides. Chloroform, Carbon tetrachloride.

The Monhydric Alcohols.—Methyl alcohol or wood spirit. Ethyl alcohol or spirit of wine. Generic properties of an alcohol.

Ethers, their constitution. Ethyl ether; its preparations and properties.

Ethereal Salts.—Nitrite, nitrate, sulphate, and acid sulphate of ethyl. Analogy between these compounds and the potassium compounds.

Aldehydes.—Formaldehyde, acetaldehyde, mode of formation composition, and properties.

Acids, derived from the primary monhydric alcohols by oxidation. Formic acid, and acetic acid, and their salts, properties, composition, mode of formation, tests for.

Organic Synthesis.—Examples of the synthesis of the following organic compounds, from their elements:—Acetylene, marsh gas, ethyl alcohol, formic acid, oxalic acid.

According to § XXXVII. of the Directory, payments are made on the results of instruction in Practical Chemistry. In the Elementary Stage this knowledge will be tested by questions set at the same time that the examination is held in the Advanced and Honour Stages of Practical Chemistry. The course of laboratory instruction to which the questions will be confined will be the preparation of compounds above enumerated, and the methods of experimentally demonstrating their properties. These questions will, as much as possible, be so framed as to prevent answers being given by pupils who have obtained their information merely from books and oral instruction. Any student on whom it is intended to claim payments in this stage may be called on by the Inspector of the Department, when visiting the laboratory, to repeat some of the experiments which he has had the opportunity of witnessing.

*

SECOND STAGE OR ADVANCED COURSE.

In addition to the above subjects, students presenting themselves for this examination will be assumed to be acquainted with the following:—

Ultimate organic analysis, including methods for estimating nitrogen, chlorine, sulphur, and phosphorus. Description of the methods for the determination of the molecular weight of volatile compounds, and of non-volatile acids and bases. Law of the linking of carbon atoms. Division of the carbon compounds into—

(1) The fatty series.

(2) The aromatic series.

Constitutional difference between these classes of compounds.

The Paraffins.—Their generic properties.

Homologous Series.—As illustrated by the paraffins and primary monhydric alcohols, and the fatty acids derived from the latter by oxidation. Ethereal salts and the anhydrides of the fatty acids.

Ketones, specially acetone.

Compounds of the radicals methyl and ethyl with nitrogen phosphorus, arsenic, silicon, boron, zinc, and mercury; their mode of preparation, composition, and properties.

The Olefines.—Their general character. Ethylene, and its derivatives, ethylene dichloride, mono-chlorethylene. Glycol, a dihydric alcohol, products of its oxidation; glycollic and oxalic acids; succinic, malic, and tartaric acids.

Glycerin.—A trihydric alcohol. Constitution of fats, saponification, nitro-glycerine.

Mannite.—A hex-hydric alcohol, properties of, and evidence as to constitution.

The Carbo-hydrates.—Chief characteristics of different kinds of sugars, their properties and composition.

Fermentation.—Nature of the alcoholic.

Aromatic Series.—Benzene, constitution of. The following derivatives:—Phenol, aniline, toluene or methyl benzene, cresol, benzoic acid, and benzoic aldehyde. Quinone and hydroquinone. Anthracine, alizarine.

Alkaloids.—Morphine, strychnine, brucine, quinine, cinchonine.

The knowledge of Practical Chemistry required to obtain the payments under § XXXVII. of the Directory in this stage will be tested by the actual qualitative analysis of a compound which may contain any or all of the following constituents, together with an inorganic base or bases:—Hydrocyanic acid, formic acid, oxalic acid, acetic acid, benzoic acid, succinic acid, tartaric acid, and citric acid.

ORGANIC HONOURS.

For Organic Honours the candidates will be required to show a satisfactory and thorough acquaintance with all the more important organic compounds, including the latest discoveries.

Especial attention should be paid to methods of organic analysis, vapour density determinations, organic synthesis, isomerism in the paraffin and benzene series, metamerism and polymerism. The primary, secondary, and tertiary alcohols, and their derivatives. Orientation in the aromatic series. Constitutional formulæ. Physical properties of organic bodies.

The knowledge of Practical Chemistry required to obtain the payments made under § XXXVII. of the Directory in Honours will be tested by the qualitative analysis of organic substances, and by a determination in percentage numbers of the carbon, hydrogen, and nitrogen contained in an organic substance either liquid or solid.

PAPERS IN CHEMISTRY ANSWERED IN FULL.

—o—

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1870.

1. Give the formulæ and percentage composition of formic acid and oxalic acid.

The formula of formic acid is $\left\{\begin{matrix}H\\COHO,\end{matrix}\right.$ and of oxalic acid $\left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right.$

The molecular weight of formic acid being 46, and the molecule containing one atom of carbon, two of oxygen, and two of hydrogen, the percentage of these elements are thus determined:—

As 46 : 12 :: 100 : 26·086 per cent. of carbon.
„ 46 : 32 :: 100 : 69·565 „ of oxygen.
„ 46 : 2 :: 100 : 4·347 „ of hydrogen.

99·998

The percentage composition of oxalic acid, the molecular weight of which is 90, is similarly determined, and gives—

Carbon, 26·666 per cent.
Oxygen, 71·111 „
Hydrogen, 2·222 „

99·999

2. Give two distinct and different processes for the preparation of ethylene, showing all chemical changes by equations.

Ethylene may be prepared (1) from ethylic alcohol, by depriving it of the elements of water; and (2) from ethylic chloride, by the abstraction of hydrochloric acid. In preparing ethylene by the first method, the most generally practised plan is to allow

ethylic alcohol to slowly drop into a flask containing strong sulphuric acid heated to a temperature of about 160° C. The sulphuric acid and alcohol combine with the formation of sulphovinic acid and water in accordance with the following equation :—

$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O.$$

But at the temperature at which the operation is conducted, this sulphovinic acid readily breaks up, re-forming sulphuric acid and setting free ethylene :—

$$(C_2H_5)HSO_4 = H_2SO_4 + C_2H_4.$$

The sulphuric acid is thus ready to engage more alcohol, and so the reaction proceeds with a small quantity of acid which continues to act for an indefinite time. The ethylene is washed by being passed first through potash solution, and next through concentrated sulphuric acid.

In the second method of preparation, the vapour of ethylic chloride is passed through a red-hot tube containing lime, by which means the ethylic chloride is decomposed into ethylene and hydrochloric acid, the latter of which is seized upon by the lime, forming calcic chloride and water, and the ethylene, passing on, may be washed and dried as in the former method. The reaction is thus expressed :—

$$2C_2H_5Cl + CaO = 2C_2H_4 + CaCl_2 + H_2O.$$

8. What is the empirical formula of a substance which yields the following results on analysis :—

Carbon, ...	20·00
Hydrogen, ...	6·66
Oxygen, ...	26·67
Nitrogen, ...	46·67
	100·00

Dividing the percentage of each element by the atomic weight of that element, we obtain the following numbers representing the proportionate number of atoms of each kind in the required formula :—

20·00 ÷ 12 = 1·66 carbon, 6·66 ÷ 1 = 6·66 hydrogen,
26·67 ÷ 16 = 1·66 oxygen, 46·67 ÷ 14 = 3·33 nitrogen.

Taking 1·66, the lowest of these quotients, as a factor representing one atom, we divide each of the others by it :—

Carbon, $1{\cdot}66 \div 1{\cdot}66 = 1$, hydrogen $6{\cdot}66 \div 1{\cdot}66 = 4$,
Oxygen, $1{\cdot}66 \div 1{\cdot}66 = 1$, nitrogen $3{\cdot}33 \div 1{\cdot}66 = 2$.

The empirical formula required is therefore CH_4ON_2 or CON_2H_4, which corresponds with urea.

4. Give the graphic and symbolic formulæ of the following substances:—Prussic acid, acetic acid, alcohol, methyl, and marsh gas.

Prussic acid, $H-N\equiv C$, HCN.

Acetic acid, $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H, \\ | \\ O=C-O-H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ COHO \end{array} \right.$

Alcohol, $\begin{array}{c} H \quad H \\ | \quad\; | \\ H-C-C-O-H, \\ | \quad\; | \\ H \quad H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2HO \end{array} \right.$

Methyl, $\begin{array}{c} H \quad H \\ | \quad\; | \\ H-C-C-H, \\ | \quad\; | \\ H \quad H \end{array} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$

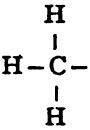
Marsh gas, $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H, \\ | \\ H \end{array}$ CH_4.

5. What member of the alcohol family is found amongst the products of the destructive distillation of wood? how can you extract it in a state of purity from wood naphtha, and what is its graphic formula?

Methylic alcohol is found amongst the products of the destructive distillation of wood, and, on the manufacturing scale, is in this way always obtained. To extract it in a state of purity from crude wood naphtha, the latter is digested with freshly-fused and coarsely-powdered calcic chloride for two or three days, at a temperature slightly above that of the air in a copper or iron still which can be surrounded with a steam jacket. During this

time, a crystalline compound $CaCl_2$, 2MeHO is formed, which is not broken up at a temperature of 100° C., but is readily decomposed by water, for which the calcic chloride has a stronger affinity than for the methylic alcohol. When the digestion has been carried on sufficiently long to allow of the formation of this crystalline compound to the fullest extent, steam is passed around the still, and the volatile matters mixed with the methylic alcohol are distilled off. This effected, water is added to decompose the compound of alcohol and calcic chloride; and the freed alcohol, boiling at 66·5° C., is then distilled off, leaving the chloride and the bulk of the water in the still. The last traces of impurity may be removed from the distillate by adding sodic chloride or common salt, filtering until quite clear, distilling, and finally, to free it entirely from water, re-distilling over quicklime.

The graphic formula of methylic alcohol is



6. How can you detect the presence of nitrogen in an organic substance?

To detect the presence of nitrogen in an organic substance, I would heat a portion of the compound with a fragment of metallic sodium, when, if nitrogen were present, sodic cyanide would be formed. The presence of the latter body may be determined by dissolving the fused mass in water, adding a couple of drops of ferrous and ferric chloride, and a little hydrochloric acid. A blue precipitate of Prussian blue, or the formation of a green-coloured solution in the presence of a very small quantity of cyanide, would establish the presence of nitrogen in the original substance.

7. You are required to make 1 oz. of lactic acid from milk; how will you do it?

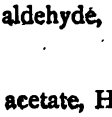
To prepare lactic acid from milk, I take one part of cane sugar, dissolve it in about 4 parts of boiling water with a little tartaric acid, and after allowing it to stand for a few days, add about 20 parts of decayed cheese and 4 parts of curdled, sour milk. Mixing the whole with one and a half parts of finely-powdered chalk,—to neutralize the acid as it is formed,—the mixture is kept for a few days at a temperature of about 30° C.,

and occasionally stirred. At the end of about ten days more, water is added, with about 15 parts of lime, and the whole boiled for half an hour and then filtered. The filtrate is allowed to stand until the calcic lactate crystallizes out, and when this has been accomplished the crystals are strained off, washed in cold water, and finally dissolved in twice their weight of boiling water. Dilute sulphuric acid is then added to precipitate the lime, and the calcic sulphate being filtered off, the filtrate is boiled with zinc carbonate, and filtered whilst hot. The zinc lactate, being very insoluble, quickly crystallizes out, and these crystals are separated from the liquid, washed in cold water, in which they are very insoluble, dissolved in boiling water, the zinc precipitated by sulphuretted hydrogen, and the filtered solution of lactic acid in water evaporated on the water bath or in vacuo over sulphuric acid until it becomes of syrupy consistency. When the action proceeds properly, lactic acid is obtained in weight equal to about a fourth of the sour milk used.

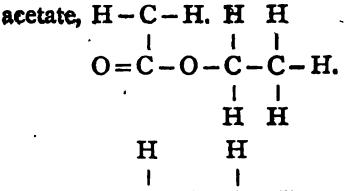
8. Give the name and graphic formula of a member of each of the following families of organic compounds:—Alcohols, aldehydes, ethereal salts, ethers and haloid ethers.

Methylic alcohol,

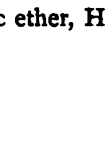
Formic aldehyde,



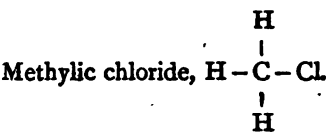
Ethylic acetate,



Methylic ether,



Methylic chloride,



9. If a mixture of acetate of potash, caustic soda, and quicklime be heated to a temperature somewhat below redness, what gaseous product is obtained? Give its name and formula, and state where it is met with in nature.

A mixture of acetate of potash, caustic soda, and quicklime heated together produces Marsh gas, CH_4, in accordance with the following equation:—

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COKO \end{matrix}\right. + NaHO = KNaCO_3 + CH_4.$$

The lime being merely added to prevent fusion, takes no part in the reaction. Marsh gas is produced by the decomposition of organic matter out of contact with air. Thus the gas which rises to the surface in bubbles when the mud at the bottom of a pond or ditch of stagnant water is stirred, is almost pure Marsh gas. It is also largely present in the noxious gas of coal mines, and is evolved in many volcanic districts.

10. You have given to you the following materials, and are required to make acetic acid; state exactly what operations you will perform, and explain all chemical changes by equations:—

Ethylic iodide	Water
Sodic carbonate	Potassic chromate
Quicklime	Sulphuric acid.

To prepare acetic acid from the above-mentioned materials, I make the quicklime red-hot in a tube placed in a furnace, and passing the vapour of ethylic iodide over the red-hot lime, I obtain ethylene.

$$2C_2H_5I + CaO = 2C_2H_4 + CaI + OH_2.$$

The ethylene, thus prepared, on prolonged agitation with sulphuric acid, yields sulphovinic acid:—

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4,$$

and on distilling sulphovinic acid with water, ethylic alcohol is obtained.

$$C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5HO + H_2SO_4.$$

The ethylic alcohol is then heated with potassic chromate and sulphuric acid, and thus oxidized to acetic acid.

$$4K_2CrO_4 + 10H_2SO_4 + 2C_2H_5HO = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. + 2Cr_2S_3O_{12} + 4K_2SO_4 + 12H_2O + O_2$$

which is separated by careful distillation, and purified by forming sodic acetate with the aid of the given sodic carbonate

$$Na_2CO_3 + 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\CONaO\end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O.$$

The solution is then evaporated, and the anhydrous sodic acetate thus obtained, distilled with sulphuric acid; the distillate yields pure acetic acid:—

$$2\left\{\begin{matrix}CH_3\\CONaO\end{matrix}\right. + H_2SO_4 = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. + Na_2SO_4.$$

11. If an alkaline solution of potassic cyanide be boiled, what decomposition takes place?

On boiling an alkaline solution of potassic cyanide, it is slowly converted into potassic formate whilst ammonia is set free:—

$$KCN + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}H\\COHO\end{matrix}\right. + NH_3.$$

12. If bitter almonds be macerated in warm water, what member of the aldehyde family is produced? and why is this aldehyde not formed when sweet are substituted for bitter almonds?

Benzoic aldehyde, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\COH\end{matrix}\right.$, is formed when bitter almonds are macerated in warm water. This aldehyde is produced by the action of synaptase, a constituent both of the bitter and of the sweet almond, upon amygdalin, another constituent of the bitter almond, but which is not found in the sweet variety, and it is in consequence of the absence of amygdalin that sweet almonds fail to yield benzoic aldehyde. Amygdalin splits up under the action of synaptase in accordance with the following equation, which shows the production of benzoic aldehyde, hydrocyanic acid, and glucose:—

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\COH\end{matrix}\right. + HCN + 2C_6H_{12}O_6.$$

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1870.

1. What relations exist between cyanogen and oxalic acid, and how can each be transformed into the other?

Cyanogen and oxalic acid are closely related in their molecular construction. Oxalic acid in its dry state consists of a molecule of the radical oxatyl, and is thus represented: $\left\{\begin{matrix}COHo\\COHo\end{matrix}\right.$ The atom of carbon in each semi-molecule has three of its bonds occupied, and one of the semi-molecules may be replaced by hydrogen thus: $\left\{\begin{matrix}H\\COHo\end{matrix}\right.$ (formic acid), or by a monad radical. Cyanogen is thus represented: $\left\{\begin{matrix}CN'''\\CN'''\end{matrix}\right.$, the atom of carbon in each semi-molecule having three bonds occupied by the triad element nitrogen. Like oxatyl, one of these semi-molecules may be replaced by hydrogen thus: $\left\{\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right.$ (hydrocyanic acid), or by a monad radical.

Cyanogen can be transformed into ammonic oxalate spontaneously by dissolving it in water, the following being the reaction:—

$$\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + 4H_2O = \left\{\begin{matrix}CONH_4O\\CONH_4O\end{matrix}\right.$$

By adding sulphuric acid to the ammonic oxalate, we obtain free oxalic acid in presence of ammonic sulphate.

Conversely, if we add ammonia to oxalic acid we form ammonic oxalate; and if we then submit the salt to the action of heat, it will split up into cyanogen and water.

2. How can you obtain formic acid from sawdust?

I first prepare oxalic acid by mixing sawdust with a concentrated solution of soda and potash, and heating in thin layers on iron plates for about two hours at a temperature of 200° C., care being taken that the sawdust does not char. The temperature

is then raised to about 300° C., and this is maintained for four hours longer, at the end of which time the grey powder yielded by this process is treated with water, the clear solution separated, and the sodic oxalate which has been formed crystallized out by evaporation. These crystals are re-dissolved in water, the oxalic acid precipitated as oxalate of lime, which is well washed, and the calcium then got rid of by the aid of sulphuric acid, leaving oxalic acid in solution to be separated by crystallization.

Formic acid is obtained from the oxalic acid thus prepared by heating the latter to a temperature of about 75° C., when it splits up into formic acid and carbonic anhydride, in accordance with the following equation :—

$$\begin{Bmatrix} COHO \\ COHO \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} H \\ COHO \end{Bmatrix} + CO_2.$$

The decomposition of the oxalic acid proceeds much more readily when mixed with an equal weight of glycerine.

8. If you had given to you some sugar, yeast, water, sodic carbonate, and sulphuric acid, and were required to prepare ethylic acetate (acetic ether), how would you do it?

First, I prepare a solution of the sugar in water, ferment it by means of the yeast, and thus form alcohol in presence of water.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5HO + 4CO_2.$$

Dividing this solution into two parts, I separate the alcohol from one by distillation, and to still further concentrate the spirit mix it with sodic carbonate and re-distil. The other part of the fermented sugar solution I expose for some time in shallow vessels to the action of the air, by which means the alcohol is oxidized to acetic acid, from which sodic acetate is formed by neutralizing with sodic carbonate, and is separated by evaporation.

$$C_2H_5HO + O_2 = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ COHO \end{Bmatrix} + HO_2.$$

$$2\begin{Bmatrix} CH_3 \\ COHO \end{Bmatrix} + Na_2CO_3 = 2\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CONaO \end{Bmatrix} + CO_2 + H_2O.$$

Thus I have obtained sodic acetate and strong alcohol. I now prepare sulphovinic acid by mixing the alcohol with sulphuric acid and allowing the mixture to stand twenty-four hours:

$$C_2H_5Ho + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O.$$

Next, I fuse the sodic acetate, prepared as above, pour out the fused mass on a flat slab, allow it to cool, and then break it

into small pieces, which I add to the sulphovinic acid and allow to stand for twelve hours. At the end of this time the mixture is distilled at a low temperature. The distillate obtained is nearly pure acetic ether, containing only a little ordinary alcohol and water, which may be removed by digesting with calcic chloride, rectifying, and collecting the distillate which comes over at 72·8° C.

$$(C_2H_5)HSO_4 + \begin{cases} CH_3 \\ CONao \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CO(C_2H_5O) \end{cases} + NaHSO_4.$$

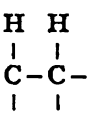
4. If the electric light be produced by the voltaic ignition of carbon in an atmosphere of hydrogen, what chemical change, if any, takes place?

On the production of the electric arc from carbon poles in an atmosphere of hydrogen, there is a synthetical production of acetylene, C_2H_2, the carbon at this high temperature directly uniting with the hydrogen:

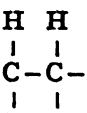
$$C_2 + H_2 = C_2H_2.$$

5. Give the graphic formula of a member of each of the following series of organic bodies:—Organic radicals, hydrides of organic radicals; monacid, diacid, and triacid alcohols; monobasic acids of the acrylic, lactic, and pyruvic series; dibasic acids of the succinic and tartaric series.

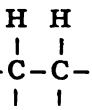
Methyl, $\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$,



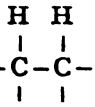
Ethylic hydride, C_2H_5H,



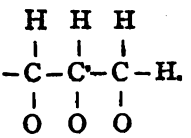
Ethylic alcohol, C_2H_5Ho,

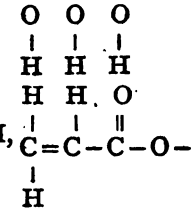


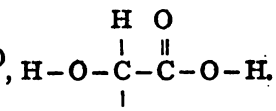
Glycol, $\begin{cases} CH_2HO \\ CH_2HO \end{cases}$,

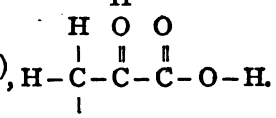


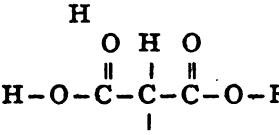
*

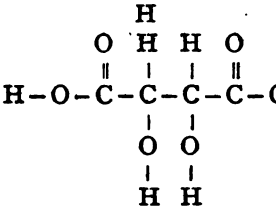
Glycerine, $\begin{cases} CH_2HO \\ CHHO, \\ CH_2HO \end{cases}$ 

Acrylic acid, $\begin{cases} C(CH_2)H, \\ COHO \end{cases}$ 

Glycollic acid, $\begin{cases} CH_2HO \\ COHO \end{cases}$, 

Pyruvic acid, $\begin{cases} CO(CH_3) \\ COHO \end{cases}$, 

Malonic acid, $\begin{cases} COHO \\ CH_2, \\ COHO \end{cases}$ 

Tartaric acid, $\begin{cases} COHO \\ CHHO \\ CHHO, \\ COHO \end{cases}$ 

6. If a mixture of ethylic iodide, ethylic ether, and zinc be heated to 120 C. for some hours in a sealed tube, what changes take place? Give the names, constitutional formulæ, and properties of the bodies formed.

On heating a mixture of ethylic iodide, ether, and zinc at a temperature of 120° C., for some hours in a sealed tube, the

organic compounds formed are ethyl, zinc ethide, ethylic hydride, and ethylene; but if the materials employed be carefully dried before heating, the main product will be zinc ethide, which dissolves in the ether, and the gaseous ethyl, ethylic hydride, and ethylene will be comparatively small in quantity: the reactions are expressed by the following equations:—

$$2C_2H_5I + Zn = \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + ZnI_2,$$

$$2C_2H_5I + 2Zn = Zn\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + ZnI_2,$$

$$2C_2H_5I + Zn = ZnI_2 + C_2H_5H + C_2H_4.$$

Ethyl, $\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$, is a colourless, transparent gas, of a slightly ethereal odour, burning with a flame rather more luminous than that of hydrogen. It condenses under a pressure of $2\frac{1}{4}$ atmospheres at 3° C. to a colourless mobile liquid, is very insoluble in water, but readily dissolves in alcohol, is not readily acted upon by chemical reagents, but is attacked by chlorine in sunlight, forming butylic chloride and hydrochloric acid.

Zinc ethide, $Zn\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$, as prepared in the above manner, is, as stated above, dissolved by the ether. It is a colourless, mobile, and very volatile liquid, spontaneously inflammable in contact with air, forms zinc ethylate on slow oxidation, and is decomposed by water, with the formation of zinc hydrate and ethylic hydride. Acted on by ammonia, it forms zinc amide and ethylic hydride, and it is also deprived of its ethyl by the action of negative elements such as iodine.

Ethylic hydride, C_2H_5H, is a colourless transparent gas, which burns with a luminous flame, is slightly soluble in alcohol, but nearly insoluble in water, condenses, under great pressure and cold, to a colourless, mobile liquid, and is acted on by chlorine gas in the presence of sunlight, with the formation of ethylic chloride.

Ethylene, C_2H_4, is a colourless, transparent gas, of ethereal odour, which is condensed to liquid with difficulty. It burns with a very luminous flame, is more soluble in water than in alcohol, is decomposed by chlorine with explosion in direct sunlight, and is resolved into marsh gas and carbon on passing through a red-hot tube.

*

7. How would you prepare glycol?

I prepare glycol, $\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2HO\end{matrix}\right.$, by first acting upon acetate of silver with ethylenic dibromide, thus obtaining dicetic glycol:—

$$2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COAgO\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_2)O\\CO(CH_2)O\\CH_3\end{matrix}\right. + 2AgBr.$$

Diacetic glycol is then decomposed by the addition of potash with the production of glycol and potassic acetate:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_2)O\\CO(CH_2)O\\CH_3\end{matrix}\right. + 2KHO = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2HO\end{matrix}\right.$$

8. Describe how you would obtain lactic acid and alcohol from their elements, without the aid of animal or vegetable life.

I first prepare alcohol. To do this, I obtain acetylene from carbon and hydrogen, as shown in the answer to No. 4 question, and passing it into cuprous chloride, precipitate the brownish-red cuprosovinylic ether or acetylide of copper, which I heat with zinc and ammonia, when the nascent hydrogen evolved first sets free acetylene, and then combines with it to form ethylene:—

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4.$$

Uniting the ethylene with sulphuric acid, I obtain sulphovinic acid, which on distillation yields *alcohol.*

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4,$$
$$(C_2H_5)HSO_4 + H_2O = C_2H_5HO + H_2SO_4.$$

Treating a portion of the above prepared sulphovinic acid with potassic carbonate, I obtain potassic sulphovinate,

$$(C_2H_5)HSO_4 + K_2CO_3 = (C_2H_5)KSO_4 + CO_2 + KHO,$$

which, when heated with potassic cyanide, yields ethylic nitrile,

$$(C_2H_5)KSO_4 + KCN = (C_2H_5)CN + K_2SO_4.$$

The nitrile is then treated with hydrochloric acid, and yields propionic acid,

$$(C_2H_5)CN + HCl + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\COHO\end{matrix}\right. + NH_4Cl,$$

which, submitted to the action of chlorine, gives chloropropionic

acid, $\begin{cases} C_2H_4Cl \\ COHO \end{cases}$ *and the latter, acted on by potash, yields potassic lactate,*

$$\begin{cases} C_2H_4Cl \\ COHO \end{cases} + 2KHO = \begin{cases} C_2H_4HO \\ COKO \end{cases} + KCl + H_2O.$$

On treating potassic lactate with sulphuric acid, we obtain lactic acid,

$$2\begin{cases} C_2H_4HO \\ COKO \end{cases} + H_2SO_4 = 2\begin{cases} C_2H_4HO \\ COHO \end{cases} + K_2SO_4$$

Thus, from their elements, by synthetical processes, independent of animal or vegetable life, both alcohol and lactic acid may be prepared.

9. What is the weight, in grammes, of one litre of ethyl gas, measured at 0° C. and 760 mm. pressure?

The molecular weight of ethyl is 58; therefore one litre of the gas at 0° C. and 760 mm. pressure, weighs $\frac{58}{2} = 29$ criths, or $0{\cdot}0896 \times 29 = 2{\cdot}5984$ grammes.

10. Having the following materials at your command, could you make from them caproic acid, and if so, how?—Amylic alcohol, quicklime, yellow prussiate of potash, sulphuric acid, water, and potassic carbonate.

From the materials given, caproic acid may be prepared in the following manner. Starting with the preparation of potassic cyanide by fusing the yellow prussiate of potash with potassic carbonate,

$$K_4FeCy_6 + K_2CO_3 = KCN + KOCN + Fe + CO_2;$$

and rectifying the amylic alcohol by distillation from the quicklime, I mix some of it with sulphuric acid, allow the mixture to stand for some time, and thus form hydric amylic sulphate, which on treatment with potassic carbonate yields potassic amylic sulphate $(C_5H_{11})KSO_4$. The latter compound I then heat with potassic cyanide, prepared as above, and thus obtain amylic nitrile:—

$$(C_5H_{11})KSO_4 + KCN = (C_5H_{11})CN + K_2SO_4,$$

which, on treatment with hydrochloric acid and water, yields caproic acid:—

$$(C_5H_{11})CN + HCl + 2H_2O = \begin{cases} C_5H_{11} \\ COHO \end{cases} + NH_4Cl.$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1871.

1. Describe the preparation of ethylic cyanide.

Ethylic cyanide is produced by the distillation of a mixture of potassic sulphovinate and potassic cyanide:—

$$C_2H_5KSO_4 + KCN = C_2H_5CN + K_2SO_4,$$

or by heating ammonic propionate with phosphoric anhydride:—

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\COAmO\end{matrix}\right\} + 2P_2O_5 = C_2H_5CN + 4HPO_3.$$

In both cases the ethylic cyanide distils over as an oily liquid boiling at 82° C.

2. You have given to you some potash, charcoal, and sulphuric acid, and are required to prepare hydrocyanic acid; how will you do it?

I burn a portion of the charcoal in such a manner that the carbonic anhydride produced may be collected and passed into a solution of the potash. In this way potassic carbonate is prepared, and the dry salt may be obtained by evaporation. I next ignite in a tube a mixture of potassic carbonate and charcoal, and pass nitrogen gas through the tube over the red-hot mass, when potassic cyanide is formed:—

$$K_2CO_3 + C_4 + N_2 = 3KCN + 3CO;$$

and on distilling this salt with sulphuric acid, hydrocyanic acid comes over:

$$H_2SO_4 + 2KCN = K_2SO_4 + 3HCN.$$

3. You are required to analyze a mixture containing potassic formate, calcic oxalate, and hydric potassic tartrate. Describe how you will identify the organic acids present in this mixture?

On boiling a little of the mixture in a solution of sodic carbonate, and filtering from the insoluble carbonate of lime, I obtain a solution of the sodium salts of the given acids. Taking a portion of this, I add hydrochloric acid until the solution is just neutral, and then a little ferric chloride, when a

deep red colour is obtained from the production of a soluble formate of iron. The formic acid may be distinguished from acetic acid, which also gives this reaction with ferric chloride, by the peculiar smell of the formic ether evolved on distilling a portion of the sodic carbonate solution with concentrated sulphuric acid and a little alcohol.

Another portion of our main solution I acidify with acetic acid, and add a few drops of calcic chloride solution. A fine granular precipitate insoluble in acetic acid, but soluble in hydrochloric acid, identifies the oxalic acid.

A third portion of our solution of the acids is rendered neutral as before, a little calcic chloride added, and the precipitate which forms allowed to settle in the cold. After standing some time, the precipitate is separated by filtration and heated in a test-tube with a few drops of ammonic hydrate and a crystal of nitrate of silver, when the tartrate present reduces the nitrate, and the silver is deposited on the sides of the tube as a mirror, which thus reveal the presence of tartaric acid.

4. How can oxatyl (oxalic acid) be converted into cyanogen, and vice versâ?

See the answer to question 1, Advanced Organic, 1870.

5. What reaction occurs when ethylic cyanide is boiled with a solution of caustic potash?

The potassium salt of propionic acid is formed, and ammonia evolved in accordance with the following equation:—

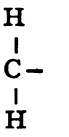
$$C_2H_5CN + KHO + H_2O = \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ COKO \end{matrix} \right. + NH_3.$$

6. The double salt formed by hydrochlorate of morphine and platinic chloride, yields on ignition 20·14 per cent. of platinum. Calculate the molecular weight of morphine.

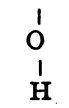
20·14 parts of platinum equals 100 parts of the double salt, or, taking one atom of platinum, $\frac{197{\cdot}4 \times 100}{20{\cdot}14} = 980{\cdot}13$, the molecular weight of the double salt formed on the plan of the double salt of ammonia and platinum, $2NH_4Cl, PtCl_4$. Deducting the molecular weight of $2HCl$ and of $PtCl_4$, the residue divided by 2 gives us as the molecular weight of morphine,—the equivalent of NH_3,—$\frac{980{\cdot}13 - 73 - 339{\cdot}4}{2} = 283{\cdot}6$.

7. Give the name and graphic formula of a member of each of the following families of organic compounds:—Monad positive radicals, monad negative radicals, haloid ethers and monobasic acids.

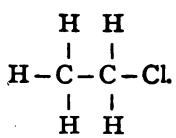
Methyl, CH_3,



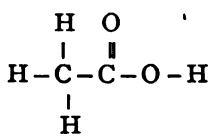
Oxatyl, COHO,



Ethylic chloride, C_2H_5Cl



Acetic acid, $\begin{cases} CH_3 \\ COHO \end{cases}$



8. What takes place when methylic alcohol is added to a boiling solution of red potassic chromate acidified with sulphuric acid?

The potassic dichromate is reduced in accordance with the following equation:—

$$Cr_2O_5Ko_2 + 4H_2SO_4 = (Cr_2O_3)3SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O + O_3.$$

The reduction is shown by the changed colour of the solution, the red colour being changed to green.

9. How is phenilic alcohol manufactured, and what are its properties and uses?

Phenilic alcohol is manufactured from coal tar, which is submitted to fractional distillation in large stills, usually of cast iron, and the portion that distils over between 150° and 200° C. collected apart. This distillate is treated with a saturated solution of soda when the phenilic alcohol combines with the alkali, and the oily portion which, refusing to combine, floats on

the surface is decanted off. The residue solidifies to a white crystalline mass, which throws up a further layer of impurities on treatment with water. This being removed as before, the heavy aqueous solution contains only the compound of phenilic alcohol and soda, which is decomposed by the addition of hydrochloric acid, and the alcohol rises to the surface in a nearly pure state. It is removed, dried by digestion with freshly-fused calcic chloride, and distilled from a further quantity of this salt. In a pure state, and when newly prepared, phenilic alcohol is a colourless solid, crystallizing in long needles, fusing at 34° C. and boiling at 188° C. The crystals are deliquescent, and on exposure assume a slightly brown or reddish tint. It has a strong and persistent odour, possesses powerful preservative or antiseptic qualities, on account of which it is largely used in the surgical treatment of wounds, as well as for general disinfecting purposes, and in a crude state is extensively employed for the preservation of wood. It coagulates albumen, and is dissolved by alcohol and ether in all proportions.

10. You have given to you the following materials, and are required to make methylic hydride or marsh gas. State concisely what operations you will perform, and explain all chemical changes by equations:—

Alcohol.	Water.
Sodic carbonate.	Potassic chromate.
Quicklime.	Sulphuric acid.

Oxidizing a portion of the alcohol by means of the sulphuric acid and potassic chromate, I form acetic acid:—

$$C_2H_5HO + O_2 = \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ COHO \end{matrix} \right. + H_2O,$$

which I distil off, neutralize with sodic carbonate, and thus form sodic acetate:—

$$2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ COHO \end{matrix} \right. + Na_2CO_3 = 2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CONaO \end{matrix} \right. + CO_2 + H_2O.$$

I next form sodic hydrate by the addition of calcic hydrate to a solution of the sodic carbonate:—

$$Na_2CO_3 + CaH_2O_2 = 2NaHO + CaCO_3,$$

and the dry sodic acetate and hydrate—obtained by evaporation—are then mixed together, and with some quicklime submitted to dry distillation, when marsh gas is evolved:—

$$\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CONaO \end{matrix} \right. + NaHO = CH_4 + Na_2CO_3.$$

11. An organic compound yielded on analysis the following results:

Carbon, . . .	23·76
Hydrogen, . . .	5·94
Chlorine, . . .	70·30
	100·00

Give the empirical formula of the compound.

Dividing the percentage of each element by its atomic weight,

$$C\ \frac{23{\cdot}76}{12} = 1{\cdot}98,\ H\ \frac{5{\cdot}94}{1} = 5{\cdot}94,\ Cl\ \frac{70{\cdot}30}{35{\cdot}5} = 1{\cdot}98,$$ we obtain

one equivalent each of carbon and chlorine, with three of hydrogen, and the required formula is therefore CH_3Cl.

12. How would you experimentally determine the percentage of nitrogen in quinine?

Taking a small portion of the dry substance, I mix it with freshly-fused soda lime, carefully transfer the mixture to a combustion tube, sealed at one end, and fitted with a cork at the other, through which is passed the stem of the bulbs containing a definite quantity of standard sulphuric acid. I next heat the tube in a Hofmann's furnace, when the nitrogen of the quinine is evolved as ammonia, which, having to bubble through the acid contained in the bulbs, is there absorbed. When gas ceases to be evolved, the closed end of the combustion tube is broken off, and the last remnants of the gas secured by suction applied to the free end of the acid bulbs. The latter are then carefully emptied, washed out with distilled water, and the quantity of ammonia yielded by the substance arrived at by titration of the remaining free acid. From the ammonia thus found the nitrogen can be determined, and by a simple calculation the percentage of that element in the quinine operated upon arrived at. As there is a danger with the alkaloids of a portion of their nitrogen combining to form cyanides, and thus being lost sight of in the soda lime process, a more accurate but less simple mode of nitrogen estimation for such substances is to effect the combustion with oxide of copper, and collect and measure the evolved nitrogen as gas after freeing it from other gaseous bodies.

ORGANIC CHEMISTRY.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

May 1871.

1. The following data are known respecting an organic compound :—

	Percentage composition.
Carbon, . .	38·71
Hydrogen, .	16·13
Nitrogen, .	45·16
	100·00

Vapour density=15·1; H=1.

Required the rational formula and name of the compound.

Dividing the percentage of each element by its atomic weight, we find that the three constituents stand in the proportions of 1 atom of carbon, 5 of hydrogen, and 1 of nitrogen: the empirical formula of the compound is therefore CH_5N. But its vapour density being 15·1, and the molecular weight of hydrogen being 2, the molecular weight of our substance will stand in the following simple proportion, namely as 1 : 15·1 :: 2 : 30·2. The formula CH_5N gives a molecular weight of 31; therefore the rational formula must have a similar number of atoms, and the compound is methylamine, $N(CH_3)H_2$.

2. Having at your command the following substances, how would you make from them diethylamine :—Ethylic alcohol, ammonia, iodine, phosphorus, and caustic potash?

I first prepare ethylic iodide by distilling in a retort over a water bath a mixture of 2 parts by weight of alcohol, 1 of phosphorus, and 5 of iodine, and collecting the distillate :—

$$3C_2H_5HO + P + I_3 = 3C_2H_5I + H_3PO_3.$$

I next heat the ethylic iodide thus produced with an alcoholic solution of ammonia at 100° C. in a sealed tube, when diethyammonium iodide is formed :—

$$NH_3 + 2C_2H_5I = N(C_2H_5)_2H_2I.$$

The amine is then separated from the ammonium compound by distillation with potash :—

$$N(C_2H_5)_2H_2I + KHO = N(C_2H_5)H + KI + H_2O.$$

Thus prepared, diethylamine is mixed with the primary and tertiary amines which are formed and distilled over with it, but it may be separated from these by treatment with oxalic ether, which, leaving the tertiary amine untouched, permits it to be distilled off, converts the monamine into a compound soluble in water, which is thus dissolved out from the residue in the still, and the diethylamine, left behind as diethyloxamic ether, is obtained pure by distillation with potash: –

$$\left\{\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right. + 2KHO = N(C_2H_5)_2H + \left\{\begin{matrix}COKO\\COKO\end{matrix}\right. + C_2H_5HO.$$

8. How would you perform the ultimate organic analysis of strychnine? How can you qualitatively recognise this alkaloid?

Strychnine is composed of four elements—carbon, hydrogen, oxygen, and nitrogen. A small quantity of the alkaloid is mixed with copper oxide and burnt in a combustion tube placed in a Hofmann's furnace, by which means the carbon is converted into carbonic anhydride, and the hydrogen into water. The tube being sealed at one end, the evolved steam and carbonic anhydride issue from the other, and are conducted first through a U tube filled with small pieces of pumice soaked in concentrated sulphuric acid where the water or steam is absorbed, and next through a strong solution of potash, which in like manner retains the carbonic anhydride; and the last traces of these compounds are secured by breaking off the closed end of the tube as soon as the combustion is finished, connecting it with a gas holder filled with pure oxygen, and passing a current of this gas through the apparatus. The U tube and the bulbs containing the potash are carefully weighed before and after the combustion; the increase at the latter weighing gives the amount of water and carbonic anhydride formed, from which the weights of hydrogen and carbon are easily deduced, and, being calculated into the weight of strychnine taken, gives the percentage of those elements which enter into its composition. Another combustion must now be made to determine the nitrogen, and this is conducted in a similar manner to the previous experiment, except that, in this case, the portion of the tube nearest the sealed end is filled with carbonate of soda, and when the tube is placed in the furnace this part is first heated. A stream of carbonic anhydride is thus generated which completely expels all air from the tube; and as soon as it is found that this has been effected, and that the evolved gas is completely absorbed by potash, the heat is withdrawn from the carbonate of soda, and the forepart containing a

*

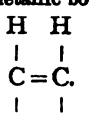
roll of metallic copper having been made red hot, the mixture of copper oxide and strychnine is gradually heated. The nitrogen of the compound is given off as gas, and is collected in a graduated tube over a solution of potash, which absorbs the carbonic anhydride and retains the moisture.

The quantity of nitrogen thus collected is noted, and its weight calculated. To this is added the weight of hydrogen and carbon found in the first combustion, and the total deducted from the weight of strychnine taken gives the oxygen, which is always estimated by difference. Thus we determine the four constituents of strychnine.

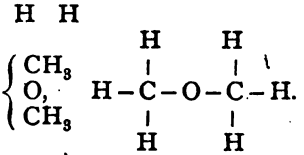
Strychnine is qualitatively recognised by the beautiful violet blue colour produced by the addition of a little concentrated sulphuric acid and potassic chromate or permanganate to its solution. The violet blue colour, intense at first, soon passes into a wine-red and then into a brown or reddish-yellow colour.

4. Give the graphic formula of a member of each of the following series of organic bodies :—Dyad positive radicals, ethers of the monacid, diacid, and triacid alcohols, aldehydes, acids of the acrylic series, anhydrides, ketones, and organometallic bodies.

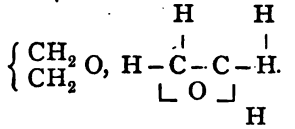
Ethylene, C_2H_4,



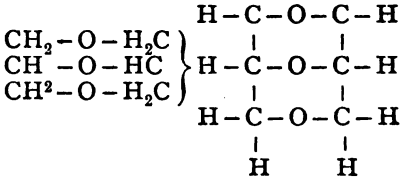
Methylic ether,



Ethylenic oxide,



Glycylic ether,



Formic aldehyde, $\left\{\begin{matrix} H \\ COH \end{matrix}\right.$, $O=\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}-H.$

Acrylic acid, $\left\{\begin{matrix} C(CH_2)H \\ COHO \end{matrix}\right.$, $H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}=\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}.$

$$O=\overset{|}{C}-O-H$$

Acetic anhydride, $\left\{\begin{matrix} C(CH_3)O \\ O \\ C(CH_3)O \end{matrix}\right.$, $H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-H.$

Acetone, $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO(CH_3) \end{matrix}\right.$, $H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}-H.$

Zinc ethide, $Zn(C_2H_5)_2$.

$$H-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-Zn-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-H.$$

5. Describe the preparation of ethylic chloride.

Dry hydrochloric acid gas is passed into alcohol until the latter is completely saturated, and it is then heated for two or three hours in a sealed tube at a temperature of about 100° C., when the liquid separates into two layers, the upper being ethylic chloride :—

$$C_2H_5HO+HCl=C_2H_5Cl+H_2O.$$

6. Explain the action of oxalic acid upon alcohol.

Ethylic oxalate is formed by the combination of the alcohol and acid thus :—

$$\left\{\begin{matrix} COHO \\ COHO \end{matrix}\right.+2C_2H_5HO=\left\{\begin{matrix} CO(C_2H_5)O \\ CO(C_2H_5)O \end{matrix}\right.+2H_2O.$$

7. What substance is produced when nitrobenzol is added to a mixture of acetic acid and iron filings? Describe the chemical changes that occur.

By the addition of nitrobenzol to a mixture of acetic acid and iron filings aniline is produced. By the action of the acid upon the filings, hydrogen is generated :—

$$2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. + Fe = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2\\CO_2\\CH_3\end{matrix}\right. Fe + H_2,$$

and the nascent gas displaces the oxygen of the nitrobenzol, and takes its place, whilst at the same time the oxygen combines with more hydrogen and forms water :—

$$C_6H_5(NO_2) + 3H_2 = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O.$$

8. When alcohol is heated with a solution of bleaching powder, what is the name and formula of the volatile body produced?

Chloroform, $CHCl_3$.

9. How is acetone prepared, what are its chief properties, and what is the action of nascent hydrogen upon this substance?

Acetone is best prepared by the dry distillation of the calcium or lead salt of acetic acid, when the following reaction occurs :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2\\CO_2\\CH_3\end{matrix}\right. Ca = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\(CH_3)\end{matrix}\right. + CaCO_3.$$

Acetone is a colourless mobile liquid of neutral reaction and somewhat pleasant odour. It boils at 55·5° C., is miscible in all proportions with water, alcohol, and ether, is very inflammable, and burns with a bright flame. Nascent hydrogen acting upon acetone produces isopropylic alcohol :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_3)\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\C(CH_3)H_2O.\end{matrix}\right.$$

10. Describe the chemical change which is produced by the addition of phosphoric oxychloride to potassic acetate.

The acetate is converted into acetylic chloride, the potassoxyl being displaced by chlorine, whilst the phosphoric oxychloride becomes potassic phosphate. The reaction is expressed by the following equation —

$$3\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + POCl_3 = 3\left\{\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right. + K_3PO_4.$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1872.

1. Describe a process for the preparation of the radical ethyl.

Ethylic iodide and granulated zinc are heated together in a closed tube, maintained at a temperature of 120° C. to 150° C. in an oil bath for several hours. The reaction is as follows:—

$$Zn + 2C_2H_5I = \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} + ZnI_2.$$

2. Define an organic acid; and state what acid is produced when ethylic alcohol is boiled with a mixture of potassic chromate and dilute sulphuric acid.

An organic acid is a compound of a positive element or compound radical with oxatyl (COHO) or cyanogen (CN). Acetic acid is produced by the oxidation of ethylic alcohol by means of potassic chromate and sulphuric acid; the reaction is as follows:—

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2HO \end{cases} + O_2 = \begin{cases} CH_3 \\ COHO \end{cases} + H_2O.$$

3. You are required to prepare pure cyanogen, and to fill a small glass cylinder with it. Describe minutely how you will do it; make a sketch of the apparatus, and show the nature of the chemical reaction by an equation.

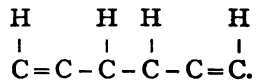
I strongly heat mercuric cyanide in a test-tube or flask, and collect the evolved gas in an inverted glass cylinder over mercury. The arrangement of the apparatus is precisely similar to that for the preparation of oxygen. See Figure, Answer 1, Inorganic Elementary, 1880. The reaction is as follows:—

$$Hg(CN)_2 = Hg + \begin{cases} CN \\ CN \end{cases};$$

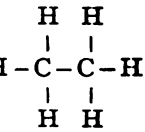
but simultaneously a brown non-volatile compound, termed paracyanogen, is formed, which, though isomeric with cyanogen, differs materially from it, and apparently contains pentad nitrogen.

4. Give the name and graphic formula of a member of each of the following families of organic compounds:—Monad radicals of the vinyl series, hydrides of the monad positive radicals, the alcohols, and the aldehydes.

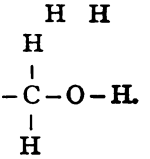
Allyl, $\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right.$



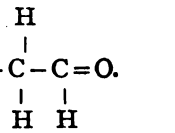
Ethylic hydride, C_2H_5H



Methylic alcohol, CH_3HO,



Acetic aldehyde, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$



5. Give the name and formula of the volatile compound which is formed when ethylic iodide is digested with sodic ethylate. Show the reaction by an equation.

Ethylic ether or ethylic ethylate $(C_2H_5)_2O$ or $C_2H_5(C_2H_5O)$.

$$C_2H_5I + C_2H_5NaO = NaI + (C_2H_5)_2O.$$

6. What organic compound is formed by the prolonged action, at 100 C., of potassic hydrate upon carbonic oxide? Express the chemical change by an equation.

Potassic formate.

$$KHO + CO = \left\{\begin{matrix}H\\COKO.\end{matrix}\right.$$

*

7. You have given to you the following materials, from which you are required to make lactic acid:—

Sugar.	Zincic carbonate.	Chalk.
Tartaric acid.	Water.	Sulphuric acid.
Decayed cheese.	Milk.	Ferrous sulphide.

Describe the necessary processes.

See the answer to question No. 7, Elementary Organic, 1870.

8. What is the empirical formula of an organic compound which yielded on analysis the following numbers:—

Carbon, . . .	22·75
Hydrogen, . . .	2·84
Oxygen, . . .	30·33
Chlorine, . . .	44·08
	100·00

$C\ \frac{22{\cdot}75}{12} = 1{\cdot}89.$ $H\ 2{\cdot}84.$ $O\ \frac{30{\cdot}33}{16} = 1{\cdot}89.$ $Cl\ \frac{44{\cdot}08}{35{\cdot}5} = 1{\cdot}24.$

Dividing these numbers by 3, we obtain ·63, ·94, ·63, and ·41, and the required formula is therefore $C_6H_9O_6Cl_4$.

9. I mix together common alcohol and sulphuric acid, and distil the mixture with sodic butyrate. Give the name and formula of the chief volatile product, and illustrate the chemical changes by equations.

The chief volatile product is ethylic butyrate, $\left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO(C_2H_5O). \end{matrix}\right.$

Its formation takes place in two stages. First of all sulphovinic acid is produced by the union of the alcohol and sulphuric acid:

$$H_2SO_4 + C_2H_5HO = C_2H_5HSO_4 + H_2O;$$

and next the sulphovinic acid and butyrate combine with the formation of ethylic butyrate and hydric sodic sulphate:

$$C_2H_5HSO_4 + \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ CONaO \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO(C_2H_5O) \end{matrix}\right. + NaHSO_4.$$

10. Describe how you would detect the presence of the following organic acids in a mixture of their salts:—Citric acid, tartaric acid, oxalic acid.

A solution is prepared, and the oxalic and tartaric acids

detected as described in answer No. 3, Elementary Organic, 1871.

When the cold solution has stood sufficiently long, after the addition of calcic chloride, to secure complete precipitation of the tartaric acid, it is filtered, and the filtrate heated to the boiling point, when a precipitation of calcic citrate occurs. Calcic citrate is soluble in cold ammonic chloride solution, but re-precipitates on boiling, and this reaction coupled with its precipitation by calcic chloride in a boiling solution enables us to identify the acid.

11. Describe the analytical process for the determination of carbon and hydrogen in an organic compound.

See the answer to question No. 3, Advanced Organic, 1871.

12. Give the formulæ and percentage composition of cyanogen and benzol.

Cyanogen,	$\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$	Carbon,	46·15 per cent.
		Nitrogen,	53·85 per cent.
			100·00
Benzol,	C_6H_6	Carbon,	92·3 per cent.
		Hydrogen,	7·7 per cent.
			100·0

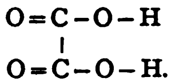
SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

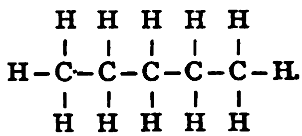
1872.

1. Draw the graphic formulæ of the following bodies:—Oxalic acid amylic hydride, allylic alcohol, ethylic glycol, glycerine, methylic ether, acetic aldehyde, lactic acid, and mercuric ethide.

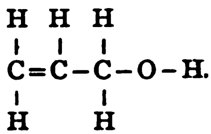
Oxalic acid,



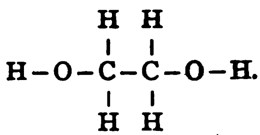
Amylic hydride,



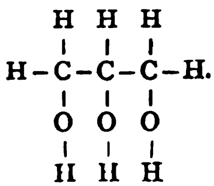
Allylic alcohol,



Ethylic glycol,

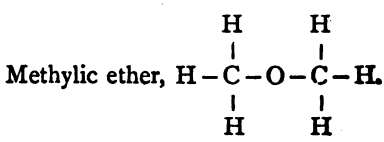


Glycerine,

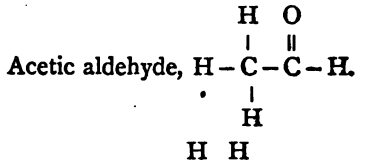


*

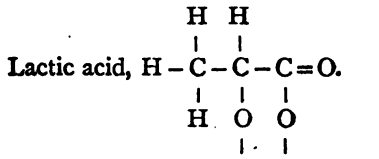
Methylic ether,



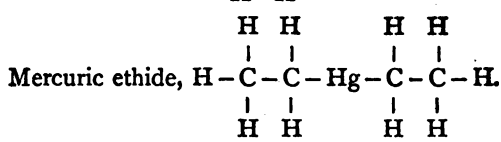
Acetic aldehyde,



Lactic acid,



Mercuric ethide,



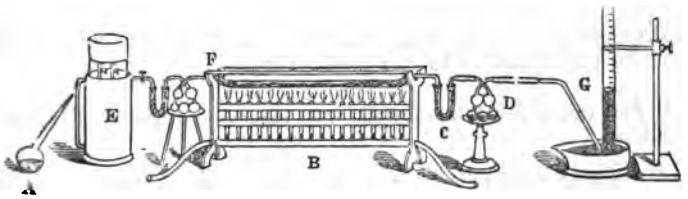
2. What organic compound is produced when the voltaic discharge is made to pass between two pieces of carbon in an atmosphere of hydrogen?

Acetylene, C_2H_2.

3. Describe minutely how you would conduct the quantitative analysis of nitrobenzol; give a sketch of the apparatus, and state how you would calculate the empirical formula, and ascertain the molecular or rational formula of this substance.

Having provided myself with a combustion tube and the other necessary materials for conducting an organic combustion as described in the answer to Question 11, Elementary, 1877, I take a small glass bulb or flask, the neck of which has been drawn out to a fine stem—see figure, A. Into this bulb I introduce some of the liquid nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, and hermetically seal the end of the stem. Its weight is then taken, which, less the weight of the perfectly clean and dry bulb, previously ascertained, gives the quantity of nitrobenzol operated upon. A little oxide of copper is now introduced into the combustion

tube, and upon it is dropped the little bulb, the sealed end being first broken off. More oxide of copper is added, and the



tube is connected with the apparatus for absorbing the produced water and carbonic anhydride. It is then placed in the furnace, and the combustion conducted in the usual manner. In the annexed figure, B is the furnace in which the tube is heated, C the U tube for collecting the water, D the potash bulbs for absorbing the carbonic anhydride, and E a gasholder containing oxygen connected with tubes for drying and purifying the gas before it is used, at the close of the operation, to remove the last products of the combustion from the tube. The nitrobenzol is thus volatilized and decomposed, its carbon converted into carbonic anhydride, and its hydrogen into water, and these products collected in the tubes above indicated. From the increase of weight gained by these tubes during the operation, the percentages of carbon and hydrogen in the compound are deduced. To determine the nitrogen another experiment is made—see answer above referred to; and in this, as before, the nitrobenzol is introduced into the combustion tube in a small bulb. The arrangement of the apparatus is somewhat different. The combustion tube is sealed at F, and from the other end the gaseous nitrogen is led to a trough and collected over potash in a graduated tube as shown at G. From the quantity of gas obtained we readily calculate the percentage of nitrogen. The sum of the percentages of carbon, hydrogen, and nitrogen, deducted from 100, leaves the percentage of oxygen, and dividing the percentage of each element by its atomic weight, we obtain the empirical formula of the compound. To arrive at the molecular formula, the vapour density must be ascertained. This is done by boiling some of the nitrobenzol in a flask with a finely-drawn out neck until all the air has been expelled and vapour ceases to issue, when the flask is hermetically sealed, allowed to cool, and then weighed. The weight of the flask deprived of air, and its capacity, being known, the weight of that bulk of

nitrobenzol vapour is arrived at from the weight of the cooled flask, and from this its density is determined. The latter being known, we at once see whether our empirical formula be also the molecular or rational one, and if not, what factor the former must be multiplied by to give us the latter.

4. How can you obtain ethylene from carbon and hydrogen? Give equations.

Passing a voltaic current between carbon poles in an atmosphere of hydrogen, acetylene is produced by the direct union of the two elements :—

$$C_2 + H_2 = C_2H_2.$$

When acetylene is conducted into an ammoniacal solution of cuprous chloride, acetylide of copper is formed :—

$$2C_2H_2 + 2Cu_2Cl_2 + H_2O = C_4Cu_4H_2O + 4HCl,$$

and the acetylide of copper heated with zinc and dilute ammonia yields ethylene, from the union of the nascent hydrogen with the free acetylene, the reaction taking place in two stages, thus :—

$$C_4Cu_4H_2O + 2H_2 = 2C_2H_2 + 4Cu + H_2O$$
$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4.$$

5. Can ethylene be converted into ethylic alcohol? If so, describe how and by what reactions.

Yes. If ethylene be conducted into sulphuric acid, sulphovinic acid is formed :—

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4,$$

and on distilling this product with water ethylic alcohol comes over and may be collected :—

$$C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5HO + H_2SO_4.$$

6. How can ethylic alcohol be transformed successively into propylic, butylic, and amylic alcohols?

By digesting ethylic alcohol with sulphuric acid, I produce sulphovinic acid, which, when treated with potassic carbonate, forms potassic sulphovinate :—

$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5HSO_4 + K_2CO_3 = C_2H_5KSO_4 + HKCO_3.$$

Potassic sulphovinate, when submitted to dry distillation with potassic cyanide, yields ethylic nitrile :—

$$C_2H_5KSO_4 + KCN = K_2SO_4 + C_2H_5CN,$$

which treated with nascent hydrogen gives propylamine:—

$$C_2H_5CN + 2H_2 = N(C_3H_7)H_2,$$

and by the addition of nitrous anhydride propylamine is converted into isopropylic or secondary propylic alcohol:—

$$2N(C_3H_7)H_2 + N_2O_3 = 2\beta C_3H_7HO + H_4O + 2N_2.$$

Thus the first of the required alcohols is obtained, and by repeating the process with propylic alcohol another step may be ascended, and butylic alcohol produced, which in its turn, by the same method, is converted into amylic alcohol. The reactions in each case correspond with the above, the radical in each being the next higher in the scale to that started with.

7. What is the weight in grammes of one litre of ethylic chloride gas at 0° C. and 760 mm. pressure?

The molecular weight of ethylic chloride is 64·5. One litre of ethylic chloride gas therefore weighs 32·25 criths or 32·25 × 0·0896 = 2·889 grammes.

8. Having at your command the following substances, how would you make with them acrylic acid:—

Quicklime.	Argentic oxide.
Phosphoric anhydride.	Water.
Tallow.	

I first saponify the tallow by heating it with slaked lime, when glycerine separates and floats on the surface of the insoluble calcium salts of the fatty acids. I remove the glycerine, and purify it by distillation with superheated steam, after which the mixed vapours of glycerine and water are passed through an alembic maintained at a temperature of 100° C., in which the former is condensed, but the steam passes on and is thus separated. I next treat the purified glycerine with phosphoric anhydride, which deprives it of water and forms acrolein:—

$$C_3H_8O_3 = 2H_2O + \begin{cases} C(CH_2)H \\ COH \end{cases}$$

and the latter compound oxidized by argentic oxide yields acrylic acid:—

$$\begin{cases} C(CH_2)H \\ COH \end{cases} + Ag_2O = \begin{cases} C(CH_2)H \\ COHO \end{cases} + Ag_2$$

9. Having obtained acrylic acid, how could you convert it into propionic acid?

By the action of nascent hydrogen, thus:—

$$\left\{\begin{matrix}C(CH_2)H\\COHO\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}C(CH_3)H_2\\COHO\end{matrix}\right.$$

10. What is the formula of quinine? Describe the process of extracting this alkaloid from cinchona bark.

$C_{20}H_{24}N_2O_2$. The bark is boiled two or three times with from 8 to 10 times its weight of water acidified with about 12 per cent. of sulphuric or 25 per cent. of hydrochloric acid, and when all the alkaloids have been extracted, the several solutions are mixed, the acid neutralized, and the quinine precipitated by the addition of milk of lime. This precipitate is then freed from water and digested with alcohol in closed vessels at a temperature of 100° C. to redissolve the alkaloids, which being effected, sulphuric acid is added to the separated alcoholic solution and the alcohol is distilled off from the sulphate thus formed. To further purify the alkaloid, the sulphate is dissolved in water, the solution filtered through animal charcoal, and the salt repeatedly crystallized. This latter process should almost completely separate the quinine from cinchonine, inasmuch as the sulphate of cinchonine is more soluble in water than sulphate of quinine. Finally, from an aqueous solution of the latter the alkaloid is precipitated as a white curdy mass by sodic hydrate, and may be obtained in crystals by dissolving this precipitate in alcohol and slowly evaporating.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1873.

1. What organic compound is produced when ethylic chloride is passed over lime heated to dull redness?

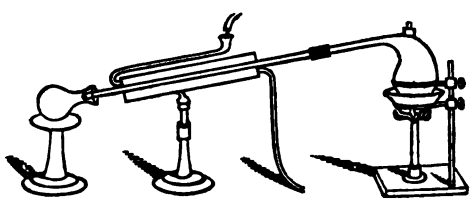
Ethylene, C_2H_4.

2. To a solution containing salts of the following acids :—hydrocyanic, oxalic, tartaric, and citric, a solution of calcic chloride is added. A white precipitate insoluble in acetic acid is formed. What is the composition of the insoluble precipitate?

The precipitate which comes down on the addition of calcic chloride to a cold solution of the above-named salts, and is insoluble in acetic acid, is calcic oxalate, C_2O_4Ca.

3. How would you prepare ethylic iodide? Give a sketch of the apparatus required.

By distilling in a retort heated in a water bath a mixture of 2 parts by weight of pure ethylic alcohol, one part of amorphous



phosphorus, and five of iodine. The distillate, liquefied by a Liebig condenser, is returned to the retort and again rectified. To free it from alcohol, it is next washed with water, from which it is separated first by means of a stoppered funnel, and afterwards by digestion with calcic chloride and re-distillation. The arrangement of the apparatus is shown in the accompanying figure.

*

4. To a cold solution containing a mixture of organic acids, I add lime water in excess; the solution remains clear, but becomes turbid on being heated to the boiling point. What would you infer from this reaction?

That tartaric and oxalic acids were absent, or a precipitate would have occurred in the cold; that citric acid was present, for this acid is not thrown down by lime water in a cold solution, but is precipitated as calcic citrate on boiling.

5. What organic compound is formed when carbonic anhydride is brought into contact with heated sodium?

Sodic oxalate, $\left\{\begin{matrix}\mathrm{CONaO}\\ \mathrm{CONaO}\end{matrix}\right.$:—

$$2\mathrm{CO_2}+\mathrm{Na_2}=\left\{\begin{matrix}\mathrm{CONaO}\\ \mathrm{CONaO}\end{matrix}\right.$$

6. What reaction takes place when chloroform is boiled with an alcoholic solution of potash?

The chloroform is converted into potassic formate, potassic chloride and water being at the same time produced. The reaction is expressed by the following equation:—

$$\mathrm{CHCl_3}+4\mathrm{KHO}=\mathrm{HCOKO}+3\mathrm{KCl}+2\mathrm{H_2O}.$$

7. What products of decomposition result when formic acid is boiled with mercuric oxide?

Carbonic anhydride, mercury, and water are produced. The reaction is as follows:—

$$\mathrm{HCOHO}+\mathrm{HgO}=\mathrm{CO_2}+\mathrm{Hg}+\mathrm{H_2O}.$$

8. 0·4144 gramme of an organic compound containing the elements carbon, hydrogen, iodine, and nitrogen yielded on analysis 0·5 gramme of carbonic anhydride, and 0·1055 gramme of water. 0·497 gramme of the same compound yielded 0·5335 gramme of argentic iodide. Required the empirical formula of the compound.

0·5 gramme of $\mathrm{CO_2}$ =
·1363 gramme of carbon = 32·89 per cent. of substance.
0·1055 gramme of $\mathrm{H_2O}$ =
·0117 gramme of hydrogen = 2·82 „ „
0·5335 gramme of AgI =
·2883 gramme of iodine = 58·00 „ „

93·71
Nitrogen by difference 100 − 93·71 = 6·29 „ „
100·00

$$\frac{32\cdot89}{12}=2\cdot74\ \mathrm{C},\quad \frac{2\cdot82}{1}=2\cdot82\ \mathrm{H},\quad \frac{58\cdot00}{127}=\cdot456\ \mathrm{I},\quad \frac{6\cdot29}{14}=\cdot449\ \mathrm{N}.$$

Taking the nitrogen as 1, the required empirical formula is C_6H_6NI. The compound may possibly be $N(C_6H_5)HI$.

9. Draw the graphic formulæ of the following compounds:—Acetic acid, oxatyl, ethylic alcohol, ethylic ether, acetic aldehyde, and lactic acid.

See answers to Question 5, Ad. 1870; 4, El. 1872; 1, Ad. 1872.

10. Give the formulæ and percentage composition of acetic ether and benzoic acid.

Acetic ether, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\(C_2H_5)O\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}C\ 54{\cdot}54 \text{ per cent.}\\H\ 9{\cdot}09\ \ ,,\\O\ 36{\cdot}36\ \ ,\end{matrix}\right.$

Benzoic acid, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\COHO\end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix}C\ 68{\cdot}85\ \ ,,\\H\ 4{\cdot}91\ \ ,,\\O\ 26{\cdot}22\ \ ,,\end{matrix}\right.$

11. What is the name and formula of the organic compound which you obtain by boiling methylic alcohol with a solution of bleaching powder?

Chloroform, $CHCl_3$.

12. Define an alcohol. How can you obtain ethylic alcohol from ethylic bromide?

An alcohol is a compound of hydroxyl with a positive organic radical, or in other words, water in which one atom of hydrogen has been exchanged for a compound organic radical. Ethylic alcohol is obtained from ethylic bromide by heating it with an alcoholic solution of potash. The reaction is expressed as follows:—

$$C_2H_5Br + KHO = C_2H_5HO + KBr.$$

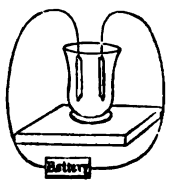
*

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1873.

1. You have given you some potassic valerate, and are required to prepare from it the radical butyl. How will you proceed? Give a sketch of the apparatus required.



I prepare a saturated solution of potassic valerate in water, and pass through it an electric current from about four Bunsen's cells. Gas is evolved, an oily liquid rises to the surface, and is removed and heated with an alcoholic solution of potash, when potassic valerate gradually separates, and butyl remains dissolved in the alcohol. The butyl is purified by washing with water, drying over calcic chloride, and rectifying at 119° C.

2. Having at your command the following materials, how can you prepare propionic acid:—Acetic acid, formic acid, potassic carbonate, sulphuric acid, sodium, mercury, potassic cyanide, and water?

Neutralizing the acetic and formic acids with potassic carbonate, I form potassic acetate and formate, and distilling a mixture of molecular quantities of these salts, I obtain acetic aldehyde:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}H\\COKO\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. + K_2CO_3.$$

With the aid of a sodium amalgam formed from the given sodium and mercury, I next generate hydrogen in contact with the above-formed aldehyde, and thus convert it into ethylic alcohol:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. + H_2 = C_2H_5HO;$$

which being acted on by sulphuric acid, forms sulphovinic acid:—

$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O;$$

and the latter with potassic cyanide, forms ethylic nitrile:—

$$C_2H_5HSO_4 + KCN = KHSO_4 + C_2H_5CN.$$

When ethylic nitrile is acted on by sulphuric acid, propionic acid is produced :—

$$2C_2H_5CN + H_2SO_4 + 4H_2O = (NH_4)_2SO_4 + 2\left\{\begin{matrix} C_2H_5. \\ COHO. \end{matrix}\right.$$

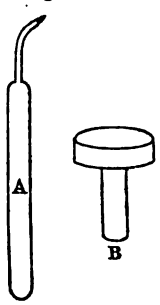
3. What reaction takes place when acetic aldehyde is dropped upon melted potash?

Potassic acetate is formed, and hydrogen is evolved thus :—

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COH \end{matrix}\right. + KHO = \left\{\begin{matrix} CH_3. \\ COKO \end{matrix}\right. + H_2.$$

4. Describe minutely how you would prepare silicic ethide. Give a sketch of the apparatus which you would employ.

Silicic ethide is prepared by heating zinc ethide with silicic chloride for several hours in a sealed tube at a temperature of from 120° to 200° C. For this purpose, either a tube of hard glass A heated in an oil bath may be employed, or one of the copper vessels designed by Frankland for the preparation of the organo-metallic bodies of the shape shown at B may be substituted. Great care is needed in conducting the experiment, both from the volatility and spontaneously inflammable character of zinc ethide in contact with air, and also from the great tension to which the tube is subjected. The reaction is as follows :—



$$SiCl_4 + 2ZnEt_2 = SiEt_4 + 2ZnCl_2.$$

5. How would you perform the ultimate organic analysis of quinine? By what test can you identify this substance?

See answer to Question 3, Advanced Organic, 1871.

Quinine is thrown down from a solution of one of its salts by ammonia, potash, and the alkaline carbonates as a white precipitate of intensely bitter taste, sparingly soluble in water, but readily soluble in alcohol, and to a less degree in ether. Its comparative solubility in ether serves to distinguish it from cinchonine, which is almost insoluble in that menstruum. The characteristic reaction of quinine is the formation of an intense emerald green colour on the addition of chlorine water and ammonia to its solution, and another distinctive test for this alkaloid is the formation of a deep-red colour, quickly changing to a dirty brown on the addition of chlorine water, then a few

drops of potassic ferrocyanide solution, and lastly a little ammonia.

6. In the investigation of an organic compound, the following data were obtained :—

Carbon, . . .	62·07
Hydrogen, . . .	10·35
Oxygen, . . .	27·58
	100·00

Vapour density 4·04 (atmospheric air equals 1). What is the molecular formula of the compound?

$$\frac{62\cdot07}{12}=5\cdot172,\ \frac{10\cdot35}{1}=10\cdot35,\ \frac{27\cdot58}{16}=1\cdot723.$$

To one atom of oxygen in this compound, there are three atoms of carbon and six of hydrogen. The empirical formula is therefore C_3H_6O, of which the molecular weight is 58. Dividing the given vapour density by ·0693, the vapour density of hydrogen referred to air $\left(\frac{4\cdot04}{\cdot0693}=58\cdot2\right)$, we obtain 58·2. The molecular weight of the given compound is therefore 58 times that of hydrogen, and to obtain the molecular formula we must multiply the empirical formula above by 2. The answer is therefore $C_6H_{12}O_2$.

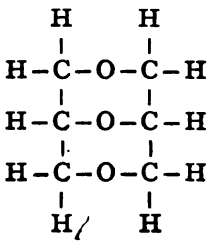
7. Develop completely the formula $CBuH_3$, and reduce to a single line formula $\begin{cases}CH_3\\(CH_2)_6\\CH_3\end{cases}$.

$$CBuH_3=\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CEtH_2\end{cases}=\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CMeH_2\end{cases}=\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{cases}$$

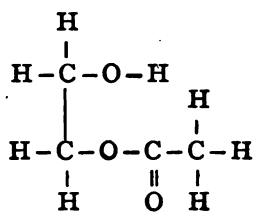
$$\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{cases}=\begin{cases}CMeH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_2\end{cases}=\begin{cases}CEtH_2\\CH_2\\CH_2\\CEtH_2\end{cases}=\begin{cases}CPrH_2\\CPrH_2\end{cases}=\{CBuPrH_2.$$

8. Give the graphic formulæ of the following bodies:—Glycylic ether, monacetic glycol, pyruvic acid, and boric methide.

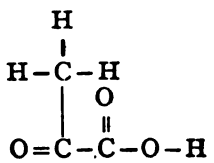
Glycylic ether,



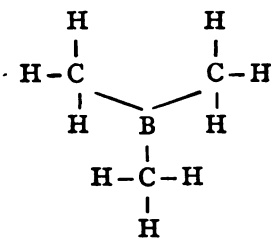
Monacetic glycol,



Pyruvic acid,



Boric methide,



9. Define the following families of organic compounds:—Radicals, alcohols, ethers, aldehydes, acids, anhydrides, ketones, and ethereal salts.

'A compound organic radical is a group of atoms containing

one or more atoms of carbon, of which one or more bonds are unsatisfied; and it is either a monad, dyad, etc., radical, according to the number of monad atoms required to complete its active atomicity.'

An alcohol 'is a compound of hydroxyl with a positive organic radical,' or in other words a hydrate of a positive organic radical.

An ether is an oxide of a positive organic radical. An aldehyde is an alcohol from which hydrogen has been abstracted, or a positive organic radical united with the group of atoms COH.

An organic acid is a compound of hydrogen, or a positive organic radical with a negative organic radical.

An anhydride is the residue of an organic acid after the abstraction of the elements of water.

A ketone is a compound formed by the replacement of the hydroxyl of an acid by a positive organic radical.

An ethereal salt is a compound of a positive organic radical with an organic or inorganic acid.

10. Give the names and formulæ of some of the most important natural alkaloids.

Morphine, $C_{17}H_{19}NO_3$.
Quinine, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.
Cinchonine, $C_{20}H_{24}N_2O$.
Nicotine, $C_{10}H_{14}N_2$.
Strychnine, $C_{21}H_{22}N_2O_2$.
Theobromine, $C_7H_8N_4O_2$.
Cafeine and Theine, $C_8H_{10}N_4O_2$.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1874.

1. How would you separate alcohol from acetic acid?

By neutralizing the acid with calcic hydrate, forming non-volatile calcic acetate, and distilling off the alcohol. If the acid be also required, the acetate may be decomposed by sulphuric acid, and the acetic acid distilled off.

2. If I pass a current of nitrogen gas over a mixture of charcoal and potash heated to whiteness, what chemical reactions take place?

Potassic cyanide and carbonic oxide are produced.

3. A substance gave the following numbers on combustion:—0·35 gramme gave 0·881 gramme carbonic anhydride, and 0·158 gramme water: it contained only the elements carbon, hydrogen, and oxygen. Find its empirical formula.

0·881 gramme CO_2 = 0·2402 carbon,
0·158 „ H_2O = 0·0175 hydrogen.
0·2577
0·0923 oxygen by difference.
0·3500

As 0·35 : 0·2402 :: 100 : 68·6 per cent. of carbon.
„ 0·35 : 0·0175 :: 100 : 5·0 „ hydrogen.
„ 0·35 : 0·0923 :: 100 : 26·3 „ oxygen.

$$\frac{68\cdot6}{12} = 5\cdot71,\ \frac{5\cdot0}{1} = 5\cdot0,\ \frac{26\cdot3}{16} = 1\cdot64.$$

The required empirical formula is therefore $C_7H_6O_2$.

4. What chemical change is effected when an electric current is passed through a solution of potassic propionate?

The salt is decomposed with the formation of the radical ethyl and the setting free of carbonic anhydride and water in accordance with the following equation:—

$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\COHO\end{matrix}\right.+O=\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.+2CO_2+H_2O.$$

5. How would you prepare acetic acid from sugar?

I prepare a solution of the sugar in water, ferment it by means of yeast, when alcohol is formed:—

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O=4C_2H_5HO+4CO_2.$$

I next expose the alcohol thus formed to the oxidizing influence of the atmosphere and the action of the new ferment, the 'vinegar plant' which then comes into existence, when the alcohol is converted into acetic acid:—

$$C_2H_5HO+O_2=\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right.+H_2O.$$

The acid may be concentrated, if required, as described in the answer to Question 1 above.

6. To a solution of potassic cyanide and potassic oxalate, a solution of argentic nitrate is added. What is the result, and what further change is effected on the addition of nitric acid?

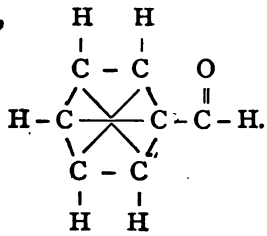
A white precipitate of argentic cyanide and oxalate is immediately thrown down on the addition of nitrate of silver. Both these compounds are soluble with difficulty in cold dilute nitric acid, but are dissolved by the heated concentrated acid, and on the addition of nitric acid, though the precipitate dissolves to a limited extent, the main bulk fails to go into solution until heated in the strong acid.

7. Give the graphic and symbolic formulæ of the following compounds:—Methylic alcohol, benzoic aldehyde, phenylic alcohol, benzol, and hydrocyanic acid.

Methylic alcohol, $\begin{matrix}H\\|\\H-C-O-H\\|\\H\end{matrix}$ $CH_3HO.$

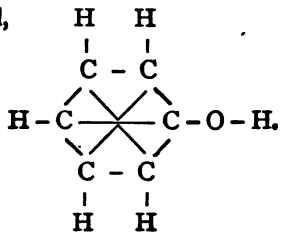
*

Benzoic aldehyde,



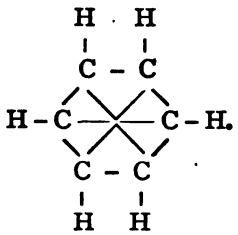
$\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\COH.\end{matrix}\right.$

Phenylic alcohol,



$C_6H_5HO.$

Benzol,



C_6H_6

Hydrocyanic acid, $H-N\equiv C.$ HNC.

8. Give the percentage composition of lactic acid.

Lactic acid, $C_3H_6O_3$, molecular weight 90, consists of

90 : 36 :: 100 : 40 per cent. of carbon.
90 : 6 :: 100 : 6·6 „ hydrogen.
90 : 48 :: 100 : 53·3 „ oxygen.

99·9

9. How are the ethereal salts constituted? What happens when you boil ethylic butyrate with caustic potash?

See answer to Question 9, 1873, Advanced.

When ethylic butyrate is boiled with caustic potash, potassic butyrate is formed and ethylic alcohol set free, thus :—

$$\left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ CO(C_2H_5O) \end{matrix}\right. + KHO = \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ COKO \end{matrix}\right. + C_2H_5HO.$$

10. Express by an equation the change which occurs when common or ethylic alcohol is heated with excess of phosphoric anhydride.

$$C_2H_5HO + P_2O_5 = C_2H_4 + 2HPO_3.$$

11. How can an aldehyde be transformed into the corresponding alcohol ?

By the action upon it of nascent hydrogen, the reaction in the case of acetic aldehyde being as follows :—

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COH \end{matrix}\right. + H_2 = C_2H_5HO.$$

12. How can cyanogen be transformed into oxatyl, and *vice versa* ?

See answer to Question 1, Advanced, 1870.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1874.

1. How would you determine quantitatively the percentages of carbon, nitrogen, and hydrogen in a sample of coal?

The carbon and hydrogen are determined as described in the answer to Question 11, Elementary Organic, 1872. From the carbonic anhydride and water thus collected, the respective weights of carbon and hydrogen are readily deduced, and a simple proportion sum gives the required percentage in each case. The nitrogen percentage is ascertained as described in answer to Question 12, Elementary Organic, 1871.

2. How can acetylene be obtained from coal gas?

Acetylene is a constituent of coal gas, and may be separated in small quantity from the other constituents by passing coal gas through a solution of cuprous chloride, when the acetylene enters into combination with the chloride, forming cuprosovinylic ether or acetylide of copper, and is thus retained whilst the other gases are undissolved. The reaction is as follows:—

$$2Cu_2Cl_2 + 2C_2H_2 + H_2O = 4HCl + C_4Cu_4H_2O.$$

On heating this compound with hydrochloric acid, the inverse reaction ensues, cuprous chloride is re-formed, and pure acetylene gas is set free. Acetylene is also formed in considerable quantity during the imperfect combustion of coal gas; as, for example, when the flame strikes down in a Bunsen burner, and combustion takes place at the small orifice at the bottom of the tube. The

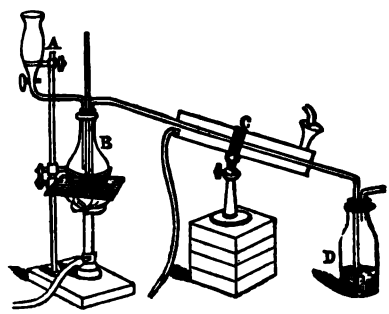
best means of obtaining acetylene from coal gas, however, is to surround a jet of air with an atmosphere of coal gas. On inflaming it, incomplete combustion ensues around the air jet, marsh gas and olefiant gas are converted into acetylene and water :—

$$4CH_4 + 3O_2 = 2C_2H_2 + 6H_2O,$$
$$2C_2H_4 + O_2 = 2C_2H_2 + 2H_2O.$$

The resulting product — drawn through the apparatus by an aspirator—is passed first through a vessel in which the water is condensed, and next into a solution of cuprous chloride, where the acetylene is absorbed and subsequently obtained in a pure state as already described.

3. You have given to you sulphuric acid, water, bromine, and ethylic alcohol. State what substances you can prepare from these materials. Give equations and sketches of apparatus.

From the substances given, I can prepare ether, acetic acid, ethylene, and ethylenic dibromide. To prepare ether, I allow alcohol to slowly trickle from the vessel A, shown in the annexed figure, into the flask B, containing concentrated sulphuric acid. The contents of this flask are kept at a temperature between 127° and 154° C., regulated by means of a thermometer which passes through the cork ; and as the alcohol comes in contact with the sulphuric acid, sulphovinic acid and water are produced, and the former, in contact with more alcohol, immediately breaks up again, re-forming sulphuric acid and setting free ether, thus :—



$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O,$$
$$C_2H_5HO + C_2H_5HSO_4 = O(C_2H_5)_2 + H_2SO_4.$$

A small quantity of sulphuric acid in this way acts continuously, ether and water distil over, and the vapour is passed through the

Liebig condenser C, and collected in the flask D, kept cool by ice-cold water, where the ether forms a distinct layer on the surface. This is removed and carefully rectified at a low temperature. By raising the temperature of the sulphuric acid and alcohol in the flask above 154° C., a different reaction is obtained, and ethylene becomes the chief product from the decomposition of the alcohol, as follows:—

$$C_2H_5HO = C_2H_4 + H_2O.$$

The apparatus is arranged as before, and the uncondensed gas, after passing through D, ethylene is collected over water or mercury in the ordinary way. By agitating together bromine and ethylene, I prepare ethylenic dibromide, an oily fragrant liquid, which may be purified by fractional distillation:—

$$C_2H_4 + Br_2 = \begin{cases} CH_2Br. \\ CH_2Br. \end{cases}$$

Lastly, on exposing ether to the atmosphere, it becomes oxidized to acetic acid:—

$$O(C_2H_5)_2 + 2O_2 = 2\begin{cases} CH_3 \\ COHO \end{cases} + H_2O,$$

which may be separated by distilling off any remaining ether over a water bath.

4. How can you prepare ethylic alcohol from its elements?

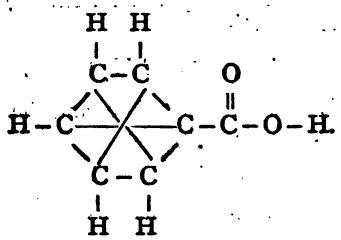
See answer to Question 8, Advanced Organic, 1870.

5. Describe the manufacture of oxalic acid from molasses.

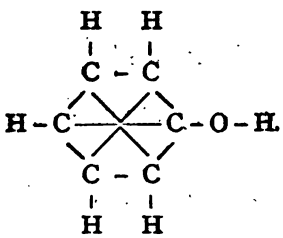
Molasses is gently heated in an iron retort with nitric acid and water, in the proportion of about one part of molasses to five of concentrated nitric acid diluted with ten parts of water. A tumultuous reaction ensues, the sugar is rapidly oxidized, and copious red fumes are given off. As soon as the violence of the reaction has passed away, additional heat is applied, the excess of acid driven off, and concentration proceeded with until crystals are deposited on cooling. These are drained, and then purified by re-dissolving them in a small quantity of hot water and re-crystallizing.

6. Give the graphic formulæ of, and trace the connection existing between, benzoic acid, phenylic alcohol, benzol, essential oil of almonds, and aniline.

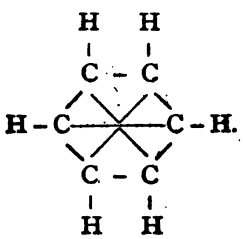
The graphic formula of benzoic acid is :—



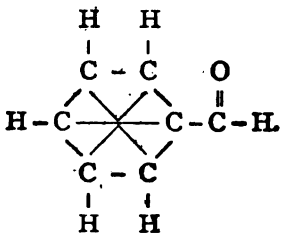
By replacing the semi-molecule of oxatyl, $-C(=O)-O-H$ by hydroxyl, $-O-H$, we obtain phenylic alcohol, thus :—



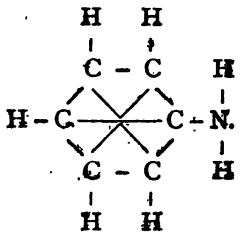
Again, the group of atoms $-O-H$ may be replaced by a single atom of hydrogen, and we then get benzol :—



And, once more, the hydrogen is replaced by the group of atoms COH, and we get benzoic aldehyde or essential oil of almonds :—



Finally, NH_2 is substituted for COH, and we obtain aniline, $C_6H_5NH_2$:—



In all these changes the benzol ring of C_6H_5 is untouched, and the alterations consist of the replacement of one atom of hydrogen in the complete ring of benzol, C_6H_6, by other groups of elements forming monad organic radicals.

7. What is the action of hydriodic acid on tartaric acid and on lactic acid? Give equations.

By the action of hydriodic acid on tartaric acid, succinic acid is produced, water being also formed and iodine set free. The reaction is as follows :—

$$C_4H_6O_6 + 4HI = C_4H_6O_4 + 2H_2O + 2I_2.$$

By the action of hydriodic acid on lactic acid, propionic acid is formed in accordance with the following equation :—

$$C_3H_6O_3 + 2HI = C_3H_6O_2 + H_2O + I_2.$$

8. An organic compound gave the following numbers on combustion: 0·3355 gramme gave 0·6715 gramme carbonic anhydride, and 0·2745

gramme water: it contained only the elements carbon, hydrogen, and oxygen, and its vapour density was forty-four times that of hydrogen. Find its empirical and molecular formulæ.

As 44 : 12 :: 0·6715 gm. CO_2 : 0·1831 gm. C = 54·57 per cent.
„ 18 : 2 :: 0·2745 „ H_2O : 0·0305 „ H = 9·09 „

0·2136
0·3355

Oxygen by difference, 0·1219 „ O = 36·33 „

$$\frac{54\cdot57}{12} = 4\cdot54,\ \frac{9\cdot09}{1} = 9\cdot09,\ \frac{36\cdot33}{16} = 2\cdot27.$$

The empirical formula is therefore C_2H_4O, of which the molecular weight is 44. But the vapour density of the compound is forty-four times that of hydrogen, and the molecular formula will therefore be double the empirical formula, viz. $C_4H_8O_2$.

9. Explain clearly what is the connection and difference between a ketone and an aldehyde. What is the result obtained by treating a ketone and an aldehyde, respectively, with nascent hydrogen?

An aldehyde is an alcohol from which hydrogen has been extracted, and a ketone is derived from a fatty acid by the replacement of its hydroxyl with a monad positive radical. Again, an aldehyde is formed by the oxidation of a normal or primary alcohol:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2HO\end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. + H_2O;$$

a ketone by the oxidation of a secondary alcohol, as isopropylic alcohol:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH(CH_3)HO\end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_3)\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Like the aldehydes, many ketones combine with acid sodium sulphite, but nascent hydrogen converts an aldehyde into a primary alcohol:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2HO,\end{matrix}\right.$$

whilst it transforms a ketone into a secondary alcohol:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_3)\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\C(CH_3)HHO.\end{matrix}\right.$$

Finally, an aldehyde oxidizes spontaneously, and is converted into an acid containing the same number of carbon atoms: a ketone does not oxidize spontaneously, and on oxidation splits up in a definite manner into a mixture of acids containing a smaller number of atoms of carbon.

10. Why are the glycols called dihydric alcohols? Describe what are the products obtained by the gradual oxidation of ethylic glycol.

Because they possess two atoms of removeable hydrogen, or two semi-molecules of displaceable hydroxyl, each of which may be separately removed, and thus two sets of derivatives be obtained. This is illustrated in the gradual oxidation of ethylic glycol, the first product being monobasic glycollic acid :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2HO\end{matrix}\right. + O_2 = \left\{\begin{matrix}CH_2HO\\COHO\end{matrix}\right. + H_2O;$$

and on further oxidation, this is converted into the dibasic oxalic acid :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2HO\end{matrix}\right. + O_4 = \left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1875.

1. What is the action of sodium upon phenylic bromide?

The radical phenyl and sodium bromide are produced in accordance with the following reaction :—

$$2C_6H_5Br + Na_2 = \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right. + 2NaBr.$$

2. How would you prepare ethylic ether? Give a sketch of the necessary apparatus, and express all chemical changes by equations.

See answer to Question 3, 1874, Advanced Organic.

3. You have given to you oxalic acid and ammonia, and from these materials you are required to prepare cyanogen. How will you do it?

I prepare a solution of oxalic acid in water and neutralize the acid by the addition of ammonia. The ammonic oxalate thus formed is then crystallized out and the dry salt submitted to the action of heat, when it splits up into water and cyanogen as follows :—

$$\left\{ \begin{matrix} CO(NH_4O) \\ CO(NH_4O) \end{matrix} \right. = \left\{ \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} \right. + 4H_2O.$$

4. Having at your disposal ethylene, hydrochloric acid, and potassic hydrate, how would you prepare ethylic alcohol?

On agitating together ethylene and hydrochloric acid, I obtain ethylic chloride, which yields alcohol and potassic chloride on treatment with potassic hydrate. The reactions are as follows :—

$$C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl,$$
$$C_2H_5Cl + KHO = C_2H_5HO + KCl.$$

5. How would you separate ethylic alcohol from ethylic iodide?

Ethylic iodide being but sparingly soluble in water, the mixture is washed once or twice with that fluid, and the iodide separated from the water and alcohol by means of a tap funnel. In this way the greater quantity of alcohol is removed, and the last traces are got rid of by digesting the ethylic iodide with calcium chloride and rectifying over a water bath.

6. How would you individually recognise the constituents of a mixture containing oxalic acid, tartaric acid, and acetic acid?

For oxalic and tartaric acids see answer to Question 10, 1872, Elementary Organic. To detect acetic acid I heat a portion of the given mixture with about equal bulks of concentrated sulphuric acid and alcohol, when acetic ether comes off, the characteristic and agreeable odour of which distinguishes the acid. Or, again, another portion of the mixture is dissolved in water, and sulphuric acid added. On heating the solution, acetic acid and water distil over; and on adding to the distillate a few drops of ferric chloride solution, and nearly neutralizing the acid by the addition of ammonia, a blood-red colour is obtained from the formation of a soluble acetate of iron, which, on boiling, precipitates as a basic acetate in brown-yellow flakes, leaving the liquid colourless.

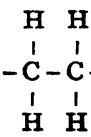
7. Give the graphic and symbolic formulæ of the following compounds:—Methylic aldehyde, methylic ether, acetic acid, ethylic chloride, and the isolated radical methyl.

Methylic aldehyde, $\left\{\begin{array}{l} H \\ COH \end{array}\right.$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C=O \end{array}$.

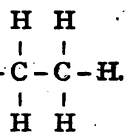
Methylic ether, $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ O \\ CH_3 \end{array}\right.$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-O-C-H. \\ | \\ H \end{array}$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ | \\ | \\ H \end{array}$

Acetic acid, $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ COHO \end{array}\right.$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ O=C-O-H \end{array}$

Ethylic chloride, C_2H_5Cl



Methyl, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$



8. Define an organic acid, and illustrate your definition by examples.

See answer to Question 9, 1873, Advanced Organic.
Examples.—Hydrocyanic acid, HNC.

Acetic, $\left\{\begin{matrix}CH_3.\\COHO.\end{matrix}\right.$ Benzoic, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5.\\COHO.\end{matrix}\right.$

Oxalic, $\left\{\begin{matrix}COHO.\\COHO.\end{matrix}\right.$ Tartaric, $\left\{\begin{matrix}COHO.\\CHHO.\\CHHO.\\COHO.\end{matrix}\right.$

9. Give the formula and percentage composition of acetic aldehyde.

$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$ Molecular weight 44.

As 44 : 24 :: 100 : 54·54 per cent. carbon.
„ 44 : 4 :: 100 : 9·09 „ hydrogen.
„ 44 : 16 :: 100 : 36·36 „ oxygen.

10. The ultimate analysis of an organic compound, containing carbon, hydrogen, and oxygen, gave the following results :—

Carbon, ...	52·17
Hydrogen, ...	13·04
Oxygen, ...	34·79
	100·00

What is the empirical formula of the compound?

$$\frac{52{\cdot}17}{12} = 4{\cdot}34, \frac{13{\cdot}04}{1} = 13{\cdot}04, \frac{34{\cdot}79}{16} = 2{\cdot}17.$$

$$\frac{2{\cdot}17}{2{\cdot}17} = 1 \text{ oxygen}, \frac{4{\cdot}34}{2{\cdot}17} = 2 \text{ carbon}, \frac{13{\cdot}04}{2{\cdot}17} = 6 \text{ hydrogen}.$$

The required empirical formula is C_2H_6O.

11. Express by an equation the chemical change which occurs when ethylic acetate is boiled with solution of caustic potash.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO(C_2H_5O) \end{matrix}\right. + KHO = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COKO \end{matrix}\right. + C_2H_5HO.$$

12. What is the constitution of the haloid ethers? Give an equation showing the formation of one of these ethers.

The haloid ethers are formed by the substitution of chlorine, bromine, iodine, fluorine, or cyanogen for hydroxyl in the alcohols.

$$C_2H_5HO + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC

1875.

1. You have given to you acetylene, zinc, ammonia, sulphuric acid, and water. What organic substances can you prepare from these materials? Give equations and sketches of apparatus.

From the given materials I can prepare ethylene, sulphovinic acid, and ethylic alcohol (see answers to Questions 4 and 5, Advanced Organic, 1872), also ether and acetic acid (Question 3, Advanced Organic, 1874), and finally acetamide. The latter is obtained as follows. Having prepared acetic acid as before described, I saturate it with ammonia, and thus form ammonic acetate, which, when submitted to dry distillation, loses water and forms acetamide. The reactions are as follows:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. + NH_3 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(NH_4O)\end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(NH_4O)\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(NH_2)\end{matrix}\right. + H_2O.$$

2. How would you make the ultimate analysis of an organic compound composed of carbon, hydrogen, oxygen, and nitrogen?

See answers to Questions 11, Elementary, and 3, Advanced, Organic, 1872.

3. What chemical changes occur when ethylic iodide is added to sodic ethide?

Sodic iodide, ethylic hydride, and ethylene are formed in accordance with the following equation:—

$$C_2H_5Na + C_2H_5I = NaI + C_2H_5H + C_2H_4.$$

4. How is potassic ferrocyanide obtained, and what are its chief properties?

Potassic ferrocyanide is obtained by heating nitrogenous

animal substances, such as horns, hoofs, etc., with crude potash and iron filings, to a bright redness in iron vessels, where the mass is kept stirred by a revolving shaft, and the air is excluded as much as possible. Sufficient sulphur is present in the animal matters and crude potash to form ferrous sulphide with the iron, at the same time that potassic cyanide is produced. As soon as gas ceases to be disengaged, the mass is dug out and lixiviated with water, when the following reaction takes place:—

$$FeS + 6KCy = K_4FeCy_6 + SK_2.$$

The impurities being allowed to subside, the solution is run into vats in which ropes are suspended, around which the ferrocyanide crystallizes, leaving the very soluble potassic sulphide in solution.

Potassic ferrocyanide crystallizes in large yellow quadratic forms, soluble in two parts of boiling water, or four parts of cold water, permanent in air, non-poisonous, and of a mild saline taste. On heating, out of contact with air, it first loses water and then splits up into potassic cyanide and carbide of iron with various gaseous products; with access of air or oxygen, cyanate is formed. It is a valuable chemical reagent, especially useful in precipitating the heavy metals, forming compounds of characteristic and beautiful colour, as, for example, Prussian blue with iron, and the rich brown copper ferrocyanide.

5. What takes place when the essential oil of bitter almonds is boiled with alcoholic solution of potash? Give an equation.

Benzylic alcohol and potassic benzoate are produced:—

$$2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\COH\end{matrix}\right. + KHO = C_7H_7HO + \left\{\begin{matrix}C_6H_5.\\COKO.\end{matrix}\right.$$

6. Give the name and constitutional formula of a member of each of the following families of organic bodies:—Dyad positive radicals, haloid ethers, aldehydes, anhydrides, ketones, organoboron compounds, and organometallic bodies.

Ethylene, $\left\{\begin{matrix}CH_2.\\CH_2.\end{matrix}\right.$

Chloroform, $CHCl_3$.

Propionic aldehyde, $\left\{\begin{matrix}C_2H_5.\\COH.\end{matrix}\right.$

Acetic anhydride, $\left\{\begin{matrix}C(CH_3)O\\O\\C(CH_3)O\end{matrix}\right.$

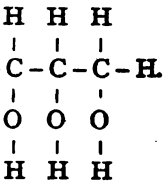
Acetone, $\left\{\begin{matrix}CH_3.\\CO(CH_3).\end{matrix}\right.$

Boric methide, $B(CH_3)_3$.

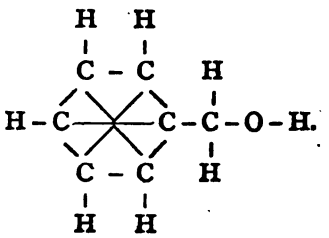
Zinc ethide, $Zn(C_2H_5)_2$.

7. Give the graphic formulæ of the following organic compounds:— Glycerine, benzylic alcohol, pyruvic acid, propyl, silicopropionic acid, and toluidine.

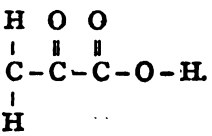
Glycerine,



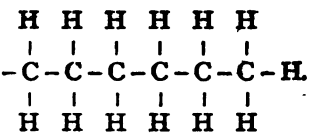
Benzylic alcohol,



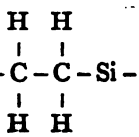
Pyruvic acid,



Propyl,

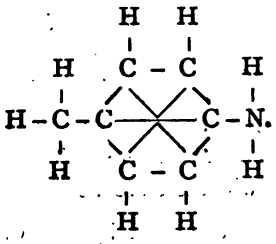


Silicopropionic acid,



*

Toluidine,



8. How can you transform acetic acid into propionic acid? Illustrate all chemical changes by equations.

Preparing the potassium salt of acetic acid by means of potash :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. + KHO = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + H_2O.$$

I distil it with potassic formate, and thus obtain acetic aldehyde:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}H\\COKO\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. + K_2CO_3,$$

which, by the action of nascent hydrogen, is converted into alcohol :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right. + H_2 = C_2H_5HO,$$

from which sulphovinic acid is obtained by the addition of sulphuric acid :—

$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O.$$

This is distilled with potassic cyanide, by which means ethylic nitrile or abnormal cyanide is prepared :—

$$C_2H_5HSO_4 + KCN = KHSO_4 + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right.,$$

which, treated with potash, yields potassic propionate :—

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right. + KHO + H_2O = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\COKO\end{matrix}\right. + NH_3,$$

which yields the acid on treatment with sulphuric acid :—

$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\COKO\end{matrix}\right. + H_2SO_4 = 2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\COHO\end{matrix}\right. + K_2SO_4.$$

9. How would you determine the molecular formula of a monobasic organic acid, and of an organic base?

Having determined the empirical formula by calculation from

the results of the ultimate analysis of the given compound, I ascertain, in the case of an acid, the proportion of hydrogen which may be replaced by a monad base. Thus, for example, it is found that acetic acid forms but one compound with silver, and that argentic acetate contains 64·68 per cent. of silver. The combined weight of carbon, hydrogen, and oxygen united with one entire atom of silver will therefore be $\frac{35{\cdot}32 \times 108}{64{\cdot}68} = 58{\cdot}98$. But one atom of hydrogen is displaced by the silver, and therefore $58{\cdot}98 + 1 = 59{\cdot}99$ is the molecular weight which we obtain for acetic acid. From the ultimate analysis the empirical formula CH_2O is deduced, of which the combining weight is 30. Making the necessary small allowance for error of experiment, it is evident that the molecular formula is double the empirical formula, namely $C_2H_4O_2$, with a molecular weight of 60, which is very close to the 59·99 obtained above. With substances capable of being volatilized without decomposition, I would determine the vapour density which affords great assistance in deciding molecular formulæ, the vapour density of every normal compound compared with hydrogen being half its molecular weight. To determine the molecular formula of an organic base, I ascertain the proportion in which it enters into combination with hydrochloric acid, or, preferably, with hydrochloric acid and platinic chloride, to form a neutral single or double salt respectively. For example, let aniline be the base. Its double salt will be $2(\text{Aniline} + HCl)\ PtCl_4$. On burning this salt, it is found to yield 32·9 per cent. of platinum. The atomic weight of platinum is 197·5, and the molecular weight of the double salt will therefore be $\frac{100 \times 197{\cdot}5}{32{\cdot}9} = 600$. But from this we have to subtract the molecular weight of $PtCl_4$ and $2HCl$. $600 - 339{\cdot}5 - 73 = 187$, half of which, $\frac{187}{2} = 93{\cdot}7$, is the molecular weight of the given base, in this case aniline. But the empirical formula deduced from its percentage composition is C_6H_7N, the combining weight of which is 93, which very closely corresponds with the molecular weight deduced from the double salt, and it is therefore evident that the molecular and empirical formulæ are alike.

10. Describe the method of extracting quinine from cinchona bark.

See answer to Question 10, 1872, Advanced Organic.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1876.

1. How would you prepare absolute alcohol?

I rectify spirits of wine as far as possible by repeated distillation, and then mix it with about half its weight of fresh quicklime in the form of a coarse powder. After allowing the mixture to stand several days in a securely corked vessel, I distil off the alcohol over a water bath. Should the distillate still contain water, the digestion with quicklime must be repeated and the spirit re-distilled.

2. What chemical changes ensue when a mixture of ethylic iodide and zinc is heated to 150 C. in a sealed tube?

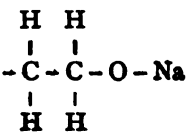
See answer to Question 6, Advanced Organic, 1870.

3. What is the alternative name of oxatyl, and how would you prepare this radical from sugar?

Oxalic acid. See answer to Question 5, Advanced Organic, 1874.

4. I drop a piece of sodium into ethylic alcohol, what happens? Draw the graphic formula of the sodium compound which is produced.

The hydrogen of the hydroxyl combined with the ethyl radical is replaced by sodium, sodic ethylate being produced.



5. Explain the action of an alcoholic solution of potash upon ethylenic dibromide.

Vinylic bromide or brominated ethylidene and potassic bromide are produced in accordance with the following equation :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. + KHO = KBr + \left\{\begin{matrix}CH\\CH_2Br\end{matrix}\right. + H_2O.$$

6. How would you qualitatively analyze a mixture containing hydrocyanic, tartaric, and citric acids?

A portion of the mixture is gently heated with dilute sulphuric acid in a small beaker covered with a filter paper previously moistened with potash. Hydrocyanic acid is driven off from the mixture, and retained by the potash on the filter paper. On pouring upon this latter a little of a mixed solution of ferrous and ferric salts and a few drops of hydrochloric acid, Prussian blue is produced, and we thus distinguish hydrocyanic acid. Or the mixture may be heated with sulphuric acid in a small porcelain crucible covered with a lid, the lower side of which has been previously moistened with ammonic sulphide. With this the evolved hydrocyanic acid forms sulpho-cyanide of ammonium, which gives a beautiful blood-red colour on the addition of ferric chloride and hydrochloric acid.

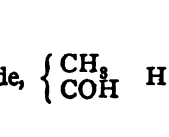
For detection of tartaric acid, see answer to Question 3, Elementary Organic, 1871, and of citric acid, Question 10, Elementary Organic, 1872.

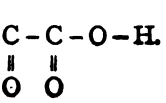
7. Give some definition by which the compounds commonly called organic can be distinguished from those belonging to the mineral kingdom.

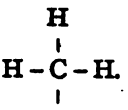
An organic compound is one, 'the molecules of which consist of one or more atoms of carbon *directly* combined either with carbon, nitrogen, or hydrogen.'

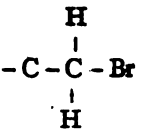
8. Give the graphic and symbolic formulæ of the following compounds: —Acetic aldehyde, oxalic acid, marsh gas, vinylic bromide, lactic acid, and methylic acetate.

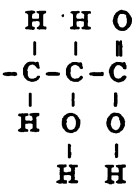
Acetic aldehyde, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$

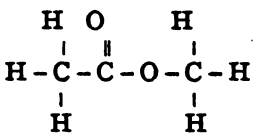


Oxalic acid, $\left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right.$ 

Marsh gas, CH_4 

Vinylic bromide, $\left\{\begin{matrix}CH\\CH_2\,Br\end{matrix}\right.$ 

Lactic acid, $\left\{\begin{matrix}C(CH_3)HHO\\COHO\end{matrix}\right.$ 

Methylic acetate, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_3)O\end{matrix}\right.$ 

9. Give the formula and percentage composition of methylic formate.

$\left\{\begin{matrix}H\\CO(CH_3)O\end{matrix}\right.$; molecular weight 60.

As 60 : 24 :: 100 : 40·00 per cent. of carbon.
„ 60 : 4 :: 100 : 6·66 „ „ hydrogen.
„ 60 : 32 :: 100 : 53·33 „ „ oxygen.

99·99

10. What chemical change takes place when phosphoric chloride is put into ethylic alcohol?

Ethylic chloride, phosphoric acid, and water are produced. The reaction is as follows:—

$$5C_2H_5HO + PCl_5 = 5C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O.$$

11. The ultimate analysis of an organic compound consisting of carbon, hydrogen, and oxygen gave the following results:—·3 gramme yielded ·5738 gramme carbonic anhydride and ·3521 gramme water. Give the percentage composition and empirical formula of the compound.

As 44 : 12 :: ·5738 gramme CO_2 : ·1564 gramme C = 52·1 p. cent.
As 18 : 2 :: ·3521 „ H_2O : ·0391 „ H = 13·0 „
·1955
·1045 „ O = 34·8 „
Oxygen by difference, ·3000 „ 99·9 „

Dividing by atomic weights:—

$$\frac{52\cdot1}{12} = 4\cdot3, \quad \frac{13\cdot0}{1} = 13\cdot0, \quad \frac{34\cdot8}{16} = 2\cdot1.$$

Dividing by lowest, 2·1:—

$$\frac{4\cdot3}{2\cdot1} = C_2, \quad \frac{13\cdot0}{2\cdot1} = H_6, \quad \frac{2\cdot1}{2\cdot1} = O_1.$$

The required empirical formula is C_2H_6O.

12. Give the definition of an alcohol, and illustrate it by examples.

See answers to Questions 12, Elementary Organic, and 9, Advanced Organic, 1872.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1876.

1. You are required to transform 100 grammes of ethylene into ethylic alcohol; how would you do it, and what weight of ethylic alcohol will you obtain?

See answers to Questions 10, Elementary Organic, and 8, Advanced Organic, 1870.

From each molecule of ethylene I obtain a molecule of alcohol on distilling the sulphovinic acid with water. The respective weights of ethylene and alcohol will therefore be in the proportion of the molecular weights of those compounds.

As 28 : 46 :: 100 grammes of ethylene : 164·28 grammes of alcohol.

2. What compounds are obtained by digesting together at 100° C. amylic iodide, water, and zinc? Express the chemical change by an equation.

Amylic ether and hydriodic acid thus:—

$$2C_5H_{11}I + H_2O = \begin{cases} C_5H_{11} \\ O \\ C_5H_{11} \end{cases} + 2HI.$$

3. Describe minutely how you would make the ultimate analysis of ethylamine.

See answer to Question 3, Advanced Organic, 1872.

4. What compound is formed when cold dilute nitric acid acts upon glycol, and how does the reaction differ when the acid is hot?

With cold dilute nitric acid glycolic acid is produced:—

$$\begin{cases} CH_2HO \\ CH_2HO \end{cases} + O_2 = \begin{cases} CH_2HO \\ COHO \end{cases} + H_2O.$$

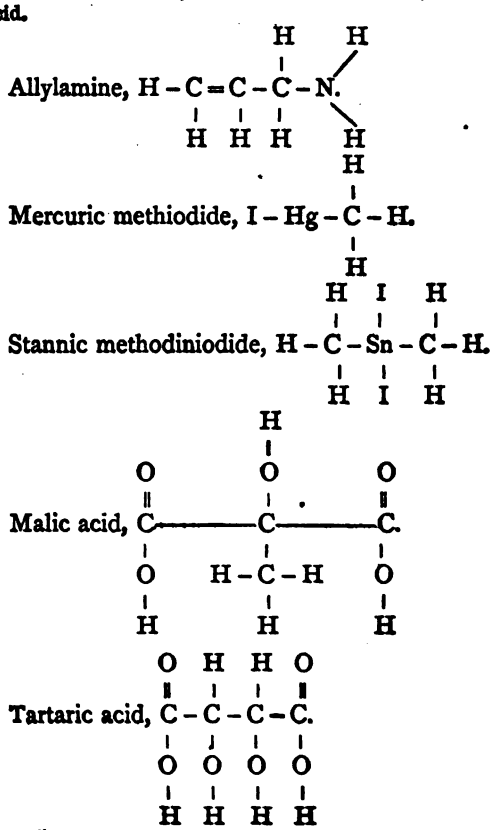
But when the acid is hot, oxidation proceeds farther, and oxalic acid is produced :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2HO\end{matrix}\right. + 2O_2 = \left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

5. Describe the continuous method of making ethylic ether, and give a sketch of the apparatus.

See answer to Question 3, Advanced Organic, 1874.

6. Give the graphic formulæ of the following compounds :—Allylamine, mercuric methiodide, stannic methodiniodide, malic acid, and tartaric acid.



7. What chemical change takes place when oleic acid is dropped upon excess of melted potash? Give an equation.

The oleic acid is converted into potassic acetate, and palmitate, and hydrogen is set free. The reaction is as follows :—

$$\left\{\begin{matrix}C_{17}H_{33}\\COHO\end{matrix}\right. + 2KHO = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_{15}H_{31}\\COKO\end{matrix}\right. + H_2.$$

8. How would you prepare allylic alcohol and then transform it into propylic alcohol?

I first prepare allylic iodide by acting upon glycerine with diphosphorous tetriodide, thus :—

$$P_2I_4 + 2C_3H_8O_3 = 2C_3H_5I + 2H_3PO_3 + I_2.$$

The iodide is then converted into oxalate by means of argentic oxalate :—

$$2C_3H_5I + \left\{\begin{matrix}COAgO\\COAgO\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CO(C_3H_5)O\\CO(C_3H_5)O\end{matrix}\right. + 2AgI;$$

and the allylic oxalate on treatment with ammonia yields allylic alcohol :—

$$\left\{\begin{matrix}CO(C_3H_5)O\\CO(C_3H_5)O\end{matrix}\right. + 2NH_3 = \left\{\begin{matrix}CO(NH_2)\\CO(NH_2,\end{matrix}\right. + 2C_3H_5HO.$$

To transform allylic alcohol into propylic alcohol, I heat it to 150° C. with potassic hydrate, when normal propylic alcohol and certain oxidation products are obtained.

9. What acid is produced when dibromosuccinate of silver is heated in contact with water. Give an equation.

Inactive tartaric acid :—

$$\left\{\begin{matrix}COAgO\\CHBr\\CHBr\\COAgO\end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}COHO\\CHHO\\CHHO\\COHO\end{matrix}\right. + 2AgBr.$$

10. Give the law regulating the basicity of organic acids, and state the basicity of the following acids :—Acrylic acid, malonic acid, fumaric acid, malic acid, benzoic acid, and tartaric acid.

An organic acid containing *n* semi-molecules of oxatyl is '*n*-basic.'

Acrylic acid—monobasic, $\left\{\begin{matrix}C(CH_2)H.\\COHO.\end{matrix}\right.$

Malonic „ dibasic, $\left\{\begin{matrix}COHO.\\CH_2.\\COHO.\end{matrix}\right.$

Fumaric „ „ $C_2H_2(COHO)_2$.

Malic „ „ $\left\{\begin{matrix}COHO.\\C(CH_2)HO.\\COHO.\end{matrix}\right.$

Benzoic „ monobasic, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5.\\COHO.\end{matrix}\right.$

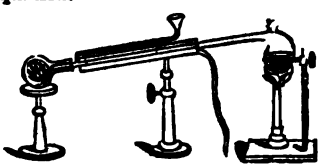
Tartaric „ dibasic, $\left\{\begin{matrix}COHO.\\CHHO.\\CHHO.\\COHO.\end{matrix}\right.$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1877.

1. Describe minutely the methods you would employ, and sketch the apparatus you would use for the purpose of preparing aqueous hydrocyanic acid, and give the equation.



Taking about 500 grains of potassic ferrocyanide, I dissolve it in 4 or 5 ounces of warm water, and pour the solution into a glass retort connected with a Liebig condenser well supplied with cold water; 300 grains of concentrated sulphuric acid mixed with 3 or 4 times its bulk of water is then added to the ferrocyanide in the retort, and the mixture is distilled until about half the liquid has come over. Hydrocyanic acid mixed with water distils over and is collected in a small flask. The arrangement of the apparatus is shown in the annexed figure: the reaction is expressed by the following equation :—

$$2K_4FeCy_6 + 3H_2SO_4 = 6HCN + K_2Fe_2Cy_6 + 3K_2SO_4.$$

Or instead of potassic ferrocyanide, I may distil potassic cyanide with sulphuric acid, with a similar arrangement of apparatus. The reaction in this case is as follows :—

$$2KCN + H_2SO_4 = 2HCN + K_2SO_4.$$

A third method of preparing an aqueous solution of hydrocyanic acid is to shake up together in a stoppered bottle 100 grains of powdered crystallized tartaric acid, 44 grains of potas-

sium cyanide, and 2 ounces of distilled water. After a little agitation the mixture is allowed to rest, when the precipitated cream of tartar subsides, and the aqueous acid may be decanted off. The reaction is as follows :—

$$\begin{Bmatrix} COHO \\ CHHO \\ CHHO \\ COHO \end{Bmatrix} + KCN = \begin{Bmatrix} COHO \\ CHHO \\ CHHO \\ COKO \end{Bmatrix} + HCN.$$

2. How can marsh gas be prepared from its elements?

I prepare ethylene from its elements as described in answer to Question 8, Advanced Organic, 1870, and passing this compound through a red-hot tube, resolve it into marsh gas and carbon :—

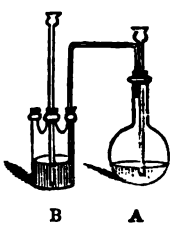
$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

3. A salt of an organic acid gives a white precipitate with calcium chloride insoluble in acetic acid. What acid does this reaction indicate, and how would you prove this indication to be correct?

Oxalic acid is indicated by this reaction. To prove the correctness of the indication, I test the solubility of the precipitate in hydrochloric acid, in which calcic oxalate dissolves; and I heat a portion with sulphuric acid, when carbonic oxide and carbonic anhydride come off; but the residue does not blacken, and thus oxalic acid is distinguished from all other carbon acids.

4. Explain by an equation the decomposition which takes place when yeast is added to a solution of grape sugar. Give a sketch of the apparatus by which you would demonstrate the formation of the two chief products.

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5HO + 2CO_2.$$

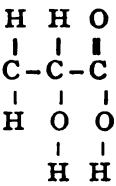


The two chief products of the fermentation of a solution of grape sugar, are alcohol and carbonic anhydride. If the flask A in which the fermentation takes place be connected by a bent tube with the Woulfe bottle B, which contains lime water, a precipitation of carbonate of lime will take place as the operation proceeds and carbonic anhydride comes off. That a carbonate has been produced here, may be proved by the effervescence which occurs when a mineral acid is added. The gas may also be collected over water, and its properties examined.

To demonstrate the formation of alcohol, we wait until fermentation has ceased, and then transfer the contents of the flask A to the retort shown in the figure annexed to Answer 1, p. 160, and distil over, at a low temperature, a portion of the fermented solution. The distillate is seen to be a colourless limpid liquid of lighter specific gravity than water. Redistil it two or three times, and finally with fresh quick-lime in a water bath. It will then be found to possess a hot burning taste, and on the application of a light to burn with a bluish flame. It is alcohol.

5. What acid is formed when a solution of sugar is mixed with milk, cheese, and calcic carbonate, and maintained at a temperature of about 35° C. for several days? Draw the graphic formula of the acid.

Lactic acid,



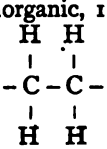
6. Describe the preparation of ethylic acetate or acetic ether, and give a sketch of the apparatus which you would use.

I prepare ethylic acetate or acetic ether from sodic acetate, alcohol, and sulphuric acid, as described in answer to Question 3, Advanced Organic, 1870.

7. What is meant by a compound radical? Illustrate your definition by a comparison of the salts of potassium with those of ethyl.

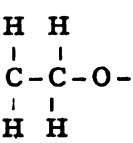
See answer to Question 10, Elementary Inorganic, 1873.

Potassic iodide, K – I. Ethylic iodide,



Potassic hydrate, K – O – H.

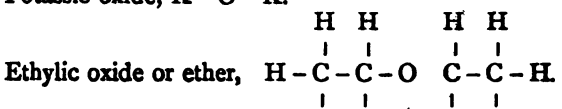
Ethylic hydrate or alcohol,



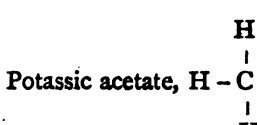
*

Potassic oxide, K – O – K.

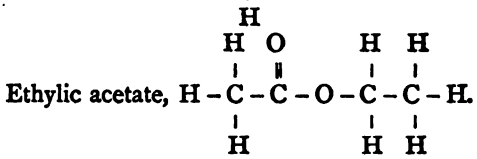
Ethylic oxide or ether,



Potassic acetate,



Ethylic acetate,



8. Give the formula and percentage composition of acetic ether.

$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO(C_2H_8O) \text{ or } C_4H_8O_2. \end{matrix}\right.$ Molecular weight 88.

As 88 : 48 :: 100 : 54·54 per cent. of carbon.
„ 88 : 5 :: 100 : 9·09 „ hydrogen.
„ 88 : 32 :: 100 : 36·36 „ oxygen.
99·99

9. An organic compound gave the following numbers on analysis. What is its empirical formula?

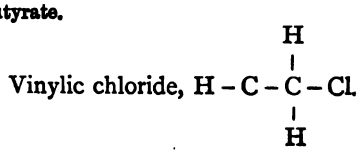
Carbon, . . .	26·66
Oxygen, . . .	71·12
Hydrogen, . . .	2·22
	100·00

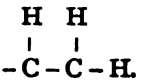
$$\frac{26\cdot66}{12} = 2\cdot22, \quad \frac{71\cdot12}{16} = 4\cdot44, \quad \frac{2\cdot22}{1} = 2\cdot22.$$

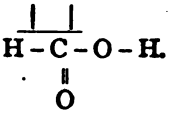
The required formula is CO_2H.

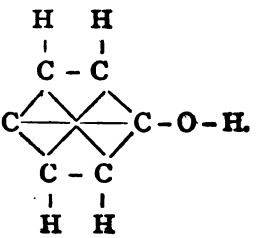
10. Draw the graphic formulæ of the following compounds:—Vinylic chloride, ethylene, formic acid, phenylic alcohol, acetic acid, and ethylic butyrate.

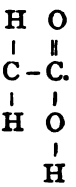
Vinylic chloride,

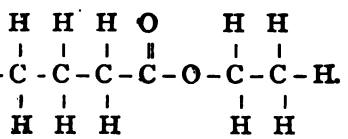


Ethylene, 

Formic acid, 

Phenylic alcohol, 

Acetic acid, 

Ethylic butyrate, 

11. How do you define an aldehyde? Illustrate your definition by examples.

See answer to Question 9, Advanced Organic, 1873, and 8, Elementary Organic, 1870.

12. Mention the different kinds of ethereal salts, giving the name and formula of an example of each.

Of ethereal salts there are the following, viz. :—

(*a*) Haloid ethers, compounds of organic radicals with the halogens. Example, ethylic chloride, C_2H_5Cl.

(*b*) Compounds of organic bases with monobasic, dibasic, etc., mineral acids producing neutral and acid salts. Examples, ethylic nitrate $(C_2H_5)NO_3$, sulphovinic acid or hydric ethylic sulphate, $H(C_2H_5)SO_4$.

(*c*) Compounds of organic bases with organic acids. Examples:—

(1) Monobasic acids with monohydric alcohols, as ethylic acetate, $\left\{ \begin{matrix} CH_3. \\ CO(C_2H_5O). \end{matrix} \right.$

(2) Monobasic acids with dihydric alcohols, forming two salts as monacetic glycol, $\left\{ \begin{matrix} CH_2HO \\ CH_2-O-C(CH_3)O \end{matrix} \right.$, and diacetic glycol, $\left\{ \begin{matrix} CH_2-O-C-(CH_3)O. \\ CH_2-O-C-(CH_3)O. \end{matrix} \right.$

(3) Monacetic glycol, with trihydric alcohols forming three salts.

(4) Acids of greater basicity than unity, each of which forms salts with monohydric alcohols in number agreeing with its basicity.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1877.

1. Give an account of the compounds formed when carbon monoxide (carbonic oxide) and caustic potash are heated together.

When carbonic oxide and caustic potash are digested together at a temperature of 100° C. for 48 hours, potassic formate is produced in accordance with the following equation :—

$$CO + KHO = \begin{cases} H. \\ COKO. \end{cases}$$

2. What means would you adopt for ascertaining the molecular weight of quinine. The simplest formula of this substance is $C_{10}H_{12}NO$.

See answer to Question 9, Advanced Organic, 1875.

3. What is the composition, and what the properties of the organic compound formed by the action of ethylene dibromide upon silver acetate?

The compound is diacetic glycol, $\begin{cases} CH_2-O-C(CH_3)O. \\ CH_2-O-C(CH_3)O. \end{cases}$

It is thus formed :—

$$\begin{cases} CH_2Br \\ CH_2Br \end{cases} + 2 \begin{cases} CH_3 \\ COAgO \end{cases} = \begin{cases} CH_2-O-C(CH_3)O \\ CH_2-O-C(CH_3)O \end{cases} + 2AgBr.$$

Diacetic glycol is a heavy, colourless, neutral liquid without odour at ordinary temperatures, but smelling slightly of acetic acid when heated. It is soluble in 7 parts of water at 22° C., and in alcohol and ether in all proportions. It is decomposed by bases in the presence of water.

4. Give the name and formula of the compound produced when glycerin is heated (1) with phosphorous iodide, and (2) with hydriodic acid.

(1) Allylic iodide and phosphorous acid are produced thus :—

$$2C_3H_8O_3 + P_2I_4 = 2C_3H_5I + 2H_3PO_3 + I_2.$$

(2) Isopropylic iodide and water are produced, and iodine set free :—

$$C_3H_8O_3 + 5HI = C_3H_7I + 2I_2 + 3H_2O.$$

5. Describe the preparation of stannic ethide, and give a sketch of the necessary apparatus.

Crystallized stannic diethodide ($SnEt_2I_2$) is gradually dissolved in an ethereal solution of zinc ethide and the syrupy liquid thus obtained carefully distilled. The greater portion of the product passes over at a temperature between 180° and 200° C.: zinc ethide and zinc iodide remain behind in the retort; but a little of the former compound is also found in the distillate, and this is decomposed by the addition of water and acetic acid, when stannic ethide, a heavy oily liquid, settles to the bottom, and is separated from the supernatant watery fluid, dried over calcic chloride, and rectified. The form of apparatus sketched in answer to Question 1, Elementary Organic, 1877, may be employed.

6. What are the usual impurities contained in coal gas? Describe the processes adopted for their removal.

Coal gas as it comes from the retorts contains the following impurities, namely: tarry and other dense hydro-carbons, water, ammonia, sulphur compounds (chiefly sulphuretted hydrogen), and carbonic anhydride. To effect their removal, the gas is first passed through the hydraulic main and condensers, where being considerably cooled, the tarry matters and ammoniacal liquor condense and are got rid of. Thence it passes to 'the scrubbers,' towers filled with coke, over which a stream of water is kept constantly running, and the gas entering at the bottom in rising to the top is thoroughly washed, and thus freed both from suspended solid particles and also from ammonia. The gas is next led to the purifiers, which are large iron vessels filled with slaked lime or a mixture of sawdust and ferric hydrate. With the former both carbonic anhydride and sulphuretted hydrogen are removed; but the last-named gas forms with the lime a compound possessing a very objectionable smell, and of late years therefore this substance has been replaced by ferric hydrate, which does not form an offensive compound with sulphuretted hydrogen, and which, moreover, may be revivified by exposure to the air for a short time and re-used. But ferric hydrate does not remove carbonic anhydride, and the gas should afterwards be

passed through lime to effect the removal of this impurity. It is, however, often omitted. In addition to sulphuretted hydrogen, there are other compounds of sulphur, such as carbon disulphide, and these are not removed either by slaked lime or ferric hydrate, but may be got rid of by passing the gas over calcic hydrate heated to a temperature of between 300° C. and 400° C. This purification is also often omitted, from the slight additional cost which would be incurred in the production of the gas.

7. Give the formulæ of silicon ethyl, and silico-nonyl (siliconylic) alcohol. Why is this name given to the latter compound?

$Si(C_2H_5)_4$. $SiC_8H_{19}HO$. The latter compound is named silico-nonyl or siliconylic alcohol, because it is nonyl alcohol, $C_9H_{19}HO$, in which one atom of carbon has been replaced by silicon.

8. Explain the action of hydriodic acid upon malic acid.

An atom of oxygen is abstracted from the malic acid, which is thus converted into succinic acid: water is formed and iodine set free. The reaction is expressed by the following equation :—

$$\begin{Bmatrix} COHO \\ CHHO \\ CH_2 \\ COHO \end{Bmatrix} + 2HI = \begin{Bmatrix} COHO \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COHO \end{Bmatrix} + H_2O + I_2.$$

9. Develop the formulæ :—

Ay_2, $CBuEtH_2$, and $(CPrEtMe)_2$.

$$\begin{Bmatrix} Ay \\ Ay \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CBuH_2 \\ CBuH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CPrH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CPrH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CEtH_2 \\ (CH_2)_4 \\ CEtH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CMeH \\ (CH_2)_6 \\ CMeH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CH_3 \\ (CH_2)_8 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$$

$$CBuEtH_2 \begin{Bmatrix} CEtH_2 \\ CPrH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CMeH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CEtH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CH_3 \\ (CH_2)_4 \\ CMeH_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CH_3 \\ (CH_2)_5 \\ CH_3 \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} CPrEtMe \\ CPrEtMe \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CPrMe_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CPrMe_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CEtMe_2 \\ (CH_2)_4 \\ CEtMe_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CMe_3 \\ (CH_2)_6 \\ CMe_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CH_3 \\ (CH_2)_{12} \\ CH_3 \end{Bmatrix}$$

*

10. What changes take place when nascent hydrogen acts upon (1) acetone, (2) acrylic acid, (3) acetic aldehyde, and (4) pyruvic acid?

(1) Isopropylic alcohol is produced :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(CH_3)\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3.\\C(CH_3)HHO.\end{matrix}\right.$$

(2) Propionic acid is produced :—

$$\left\{\begin{matrix}C(CH_2)H\\COHO\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}C(CH_3)H_2.\\COHO.\end{matrix}\right.$$

(3) Ethylic alcohol is produced :—

$$\left\{\begin{matrix}CH_2\\COH\end{matrix}\right. + H_2 = C_2H_5HO.$$

(4) Normal lactic acid is produced :—

$$\left\{\begin{matrix}CO(CH_2)\\COHO\end{matrix}\right. + H_2 = \left\{\begin{matrix}C(CH_3)HHO.\\COHO.\end{matrix}\right.$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1878.

1. How can acetic acid be prepared (1) in aqueous solution, (2) in the anhydrous state? Give equations and a sketch of apparatus needed.

See answer to Question 10, Elementary Organic, 1870.

The acetic acid prepared from alcohol oxidized either by potassic chromate and sulphuric acid, or as in the ordinary process of vinegar-making, may be rendered anhydrous, either in the manner described in the answer above quoted, or by distillation of potassic or sodic diacetate. Potassic diacetate is formed by distilling potassic acetate in excess of acetic acid, and the salt thus yielded is not decomposed at the temperature of boiling water. All moisture may therefore be removed, and this being accomplished, the temperature is raised and the diacid splits up into normal acetate and acetic acid, the latter of which distils over in the anhydrous state:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO.\end{matrix}\right.$$

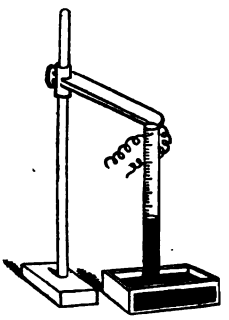
2. What happens when a mixture of common alcohol and sulphuric acid is heated? Give equation.

When the temperature is kept at from 127° C. to 154° C., ethylic ether is produced, the reaction taking place in two stages, in the first of which sulphovinic acid and water are produced, and next, by combination with more alcohol, sulphuric acid is re-formed and ether generated:—

$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O,$$
$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5HO = H_2SO_4 + O(C_2H_5)_2.$$

Below 127° C. little ether is formed, and above 154° C. a different reaction occurs and olefiant gas is produced.

3. How would you demonstrate that cyanogen gas contains carbon and nitrogen? Sketch the apparatus employed.



I explode in a eudiometer a given volume of cyanogen gas with twice its volume of oxygen, and find that the resulting gas contained in the eudiometric tube consists of carbonic anhydride and of nitrogen. The former of these gases may be dissolved out by potash, and accurately estimated; the latter may be proved to possess all the properties of nitrogen, and being free from admixture with other gases, it is evident that cyanogen consists of carbon and nitrogen only.

4. Explain how ethyl ether is made by the continuous process, giving equations showing the changes which occur, and a drawing of the apparatus.

See answer to Question 3, Advanced Organic, 1874.

5. Describe the preparation of methyl (ethane) by two different processes. Give equations.

(1) Granulated zinc and methylic iodide are heated together in a sealed tube, when zincic iodide is formed and the radical set free:—

$$2CH_3I + Zn = ZnI_2 + \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

(2) A concentrated solution of potassic acetate is electrolytically decomposed, when hydrogen is given off at the negative pole, and potash formed around it, whilst methyl and carbonic anhydride appear at the positive electrode:—

$$2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ COKO \end{matrix} \right. + 2H_2O = \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right. + 2KHO + 2CO_2 + H_2$$

6. What chemical changes occur when potassic cyanide is boiled with solution of caustic potash.

Potassic formate is produced and ammonia evolved. As the solution is boiled down, hydrocyanic acid passes off, and the formate decomposes into carbonate of potash and hydrogen until there finally remains more carbonate than formate of potash.

7. Calculate the empirical formula of an organic compound yielding the following percentage composition :—

Carbon,	48·66
Hydrogen,	8·10
Oxygen,	43·24
	100·00

Dividing each percentage by the atomic weight of the element, we get—

$$\frac{48{\cdot}66}{12} = 4{\cdot}05, \quad \frac{8{\cdot}10}{1} = 8{\cdot}10, \quad \frac{43{\cdot}24}{16} = 2{\cdot}70.$$

The greatest common measure of these three quotients is 1·35, and dividing them by this we get the formula $C_3H_6O_2$.

8. How many litres of oxygen will be required in order to burn completely a mixture of one litre of marsh gas and one litre of ethylene?

The equations representing the combustion of marsh gas and of ethylene are as follows :—

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O,$$
$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O.$$

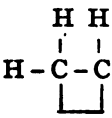
The marsh gas requires twice its volume of oxygen, and the ethylene three times its volume for complete combustion. Five litres of oxygen will therefore be required to completely burn the above mixture.

9. What is the composition of phenol or carbolic acid, and in what relation does it stand to benzol?

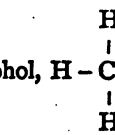
The composition of phenol is C_6H_5HO, and it is related to benzol, C_6H_6, by containing the same radical phenyl, C_6H_5. Phenol is a compound of phenyl and hydroxyl, as shown above, or in other words, it is phenylic alcohol: benzol is phenylic hydride, a compound of phenyl and hydrogen, C_6H_5H.

10. Draw the graphic formula of ethylene, methyl alcohol, benzoic acid, ethyl ether, and methylic cyanide.

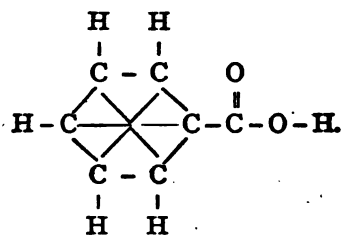
Ethylene,



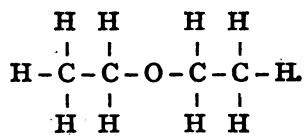
Methylic alcohol,



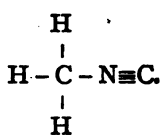
Benzoic acid,



Ethyl ether,



Methylic cyanide,



11. What compound radicals do you recognise in the following compounds :—Formic acid, methyl alcohol, hydrocyanic acid, acetic acid, acetic ether.

Formic acid, $\left\{\begin{matrix}H\\COHO\end{matrix}\right.$ Oxatyl, COHO.

Methyl alcohol, CH_3HO. Methyl, CH_3, and hydroxyl, HO.

Hydrocyanic acid, $\left\{\begin{matrix}H\\NC\end{matrix}\right.$ Cyanogen, CN.

Acetic acid, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right.$ Methyl and oxatyl as above.

Acetic ether, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right.$ Methyl and ethoxyl, C_2H_5O.

12. Give the formula and percentage composition of butyric ether.

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right\}$. Molecular weight, 116.

As 116 : 72 :: 100 : 62·06 per cent. of carbon.
„ 116 : 12 :: 100 : 10·34 „ hydrogen.
„ 116 : 32 :: 100 : 27·58 „ oxygen.

99·98

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1878.

1. Explain with equations the action of acetyl chloride upon potassium acetate, and describe the properties of the resulting organic compound.

By the action of acetyl chloride upon potassium acetate, we obtain acetic anhydride and potassic chloride:—

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C{:}CH_3O\\O\\C{:}CH_3O\end{matrix}\right\} + KCl$$

Acetic anhydride is a heavy oily liquid, boiling at 121° C. It dissolves slowly in water, in contact with which it becomes converted into acetic acid:—

$$\left.\begin{matrix}C{:}CH_3O\\O\\C{:}CH_3O\end{matrix}\right\} + H_2O = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right.$$

2. 0·213 grm. of a carbinol yielded on combustion 0·566 grm. CO_2 and 0·265 grm. H_2O. Required its empirical formula.

0·566 grm. of CO_2 equals 0·1543 grm. of carbon, and 0·265 grm. of H_2O equals 0·0294 grm. of hydrogen.

0·1837

Oxygen by difference equals 0·0293 grm.

0·2130.

These weights give 72·44 per cent. of carbon, 13·80 per cent. of hydrogen, and 13·76 per cent. of oxygen. Dividing by the respective atomic weights, we obtain:—

Carbon. Hydrogen. Oxygen.

$$\frac{72\cdot44}{12} = 6\cdot036,\ \frac{13\cdot80}{1} = 13\cdot80,\ \frac{13\cdot76}{16} = \cdot86;$$

and dividing the ·86 into the carbon and hydrogen respectively, we get the formula required, $C_7H_{16}O$.

8. How is zinc ethyl prepared? State its most important properties. Draw a sketch of the apparatus you would employ.

See answer to Question 6, Advanced Organic, 1870.

4. A compound ammonia has the empirical formula C_3H_9N; what steps would you take to ascertain its constitution?

See answer to Question 9, Advanced Organic, 1875.

5. If you were required to transform 10 grams of pyruvic acid into lactic acid, how would you do it, and what weight of lactic acid would be produced?

I would submit the pyruvic acid to the action of nascent hydrogen, with which it combines, and so forms lactic acid. The reaction is expressed by the following equation:—

$$\left.\begin{matrix}CO(CH_3)\\COHO\end{matrix}\right\} + H_2 = \left\{\begin{matrix}C(CH_3)HHO.\\COHO.\end{matrix}\right.$$

The molecular weight of pyruvic acid is 88, and of lactic acid 90. The following equation therefore gives us the weight of the latter acid, yielded by the transformation of 10 grams of the former, viz:—

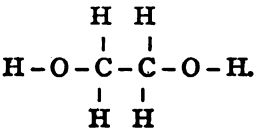
$$\text{As } 88 : 90 :: 10 : 10\cdot22.$$

6. Give the names and composition of the several constituents of coal gas, dividing them into illuminating agents, diluents, and impurities.

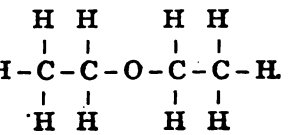
Of the constituents of coal gas, the following are the illuminating agents, viz: olefiant gas or ethylene, C_2H_4; butylene, C_4H_8; propylene, C_3H_6; acetylene, C_2H_2; and a small proportion of benzol, C_6H_6. The diluents are hydrogen, H; carbonic oxide, CO; and marsh gas, CH_4. The impurities are sulphuretted hydrogen, SH_2; carbo-sulphur compounds such as carbonic disulphide, CS_2, ammonia NH_3, and carbonic anhydride CO_2; with small quantities of hydrocyanic and hydro-sulpho-cyanic acids, HCN and CNHS.

7. Give the graphic and symbolic formulæ of the following compounds; Glycol, ethylic oxide, ethylenic oxide, chlorhydric glycol, essential oil of bitter almonds, glyoxylic acid, methyl-propyl-ketone, and stibmethine.

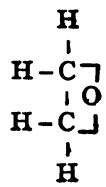
Glycol, $\begin{cases} CH_2HO \\ CH_2HO \end{cases}$



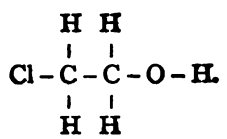
Ethylic oxide, $O(C_2H_5)_2$



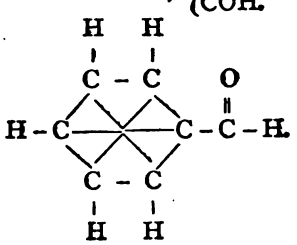
Ethylenic oxide, $\begin{cases} CH_2O \\ CH_2 \end{cases}$



Chlorhydric glycol, $\begin{cases} CH_2HO \\ CH_2Cl \end{cases}$

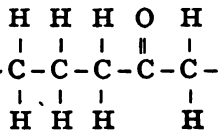


Essential oil of bitter almonds, $\begin{cases} C_6H_5 \\ COH. \end{cases}$

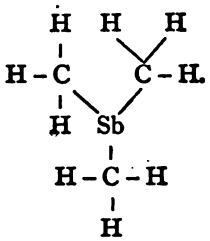


Glyoxylic acid, $\begin{cases} CH(HO)_2 \\ COHO \end{cases}$

Methyl-propyl-ketone, $\begin{cases} C(C_2H_5)H_2 \\ CO(CH_3) \end{cases}$



Stibmethine, $Sb(CH_3)_3$



8. Explain the meaning which you attach to the terms 'saturated' and 'non-saturated,' as applied to organic compounds. Illustrate your explanation by examples.

By a saturated organic compound, I understand one in which there are no unsatisfied bonds, a compound that is incapable, without disruption, of combining with any other compound or element. Thus marsh gas, CH_4, is a saturated compound. It has its four carbon bonds united with hydrogen atoms, and as marsh gas it is incapable of further combination. A non-saturated compound is the reverse of this: it has one pair or more of unsatisfied bonds, and can unite itself with other compounds or take to itself more individual atoms. Acetylene, C_2H_2, is a non-saturated compound. We may add two more atoms of hydrogen to the group, whereby ethylene, C_2H_4, is formed, and this too is non-saturated. But when we further add two atoms of chlorine and form ethylenic dichloride, $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH\,Cl \end{cases}$, we have obtained

a saturated compound; for further additions to the group are impossible without displacing some of the constituent atoms.

9. What compounds are formed when cyanhydric glycol is boiled with alcoholic solution of potash? Give an equation.

Potassic paralactate and ammonia, the reaction being as follows:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2(CN)\end{matrix}\right. + KHO + H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_2HO\\CH_2\\COKO\end{matrix}\right. + NH_3.$$

10. What chemical changes take place when zinc-methyl is added in excess to boric ethylate? Give an equation.

Zinc ethylate and boric methide are produced by means of the mutual exchange that occurs:—

$$B(C_2H_5O) + 3Zn(CH_3)_2 = B(CH_3)_3 + 3Zn(CH_3),(C_2H_5O).$$

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1879.

1. What tests would you apply to a white powder in order to ascertain whether it is an organic or an inorganic body?

I heat a portion of the substance in a test-tube, by which means an organic substance is decomposed with the separation of carbon, and frequently with the evolution of inflammable gases, or of characteristic odours which are readily recognised, whilst the organic portion entirely disappears. I next add a little concentrated sulphuric acid to another small portion of the substance, and gently heat, when, if the compound be organic, it is again decomposed with the separation of carbon, except in the case of the oxalates, which do not blacken either when heated alone or with sulphuric acid. An inorganic substance will rarely be entirely destroyed by heating; and should it sublime, its character will generally be recognised either by the odour of the evolved fumes, or by the appearance of the portion of the sublimate which collects on the upper part of the tube. The gas given off on heating is examined, and the behaviour of the substance noted when mineral acids are added. These tests generally suffice to determine the character of a given substance, whether it be organic or inorganic.

2. By what processes can absolute alcohol be prepared from sugar? Sketch the forms of apparatus you would employ.

See answer to Question 3, 1876; and 1, 1870, Elementary Organic.

3. The solution of a soda-salt of an organic acid yields a white precipitate on the addition of hydrochloric acid. What acid does this indicate, and how would you prove your supposition to be correct?

Benzoic acid is indicated. I separate the white precipitate

thrown down by the addition of hydrochloric acid, and heat it on platinum. Fumes of characteristic odour are usually evolved, and it finally takes fire and burns with a luminous smoky flame which distinguishes this acid. Further, I add hydrochloric acid to the solution of the soda salt until it is just neutral, and then ferric chloride solution, when a bulky flesh-coloured precipitate falls, which I separate, wash with water, warm with ammonic hydrate, and filter. To the filtrate, after concentrating, I add hydrochloric acid, when a white crystalline precipitate again separates and proves benzoic acid.

4. How is pure formic acid prepared? Describe its properties, and the tests by which you would detect its presence.

Formic acid is prepared by heating together equal weights of dry oxalic acid and glycerin to a temperature of 75° C., when the oxalic acid splits up into formic acid and carbonic hydride, in accordance with the following equation:—

$$\begin{Bmatrix}COHO\\COHO\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}H\\COHO\end{Bmatrix} + CO_2.$$

The weak acid thus obtained is saturated with oxide of lead, evaporated to dryness, and the plumbic formate reduced to powder and gently heated in a glass tube, through which a current of sulphuretted hydrogen is passing, the apparatus being connected with a Liebig condenser. The distillate is finally rectified over plumbic formate, when pure concentrated acid is obtained. The decomposition of the formate with sulphuretted hydrogen is as follows:—

$$\begin{Bmatrix}CHO\\CHO\end{Bmatrix}(PbO_2) + SH_2 = 2\begin{Bmatrix}H\\COHO\end{Bmatrix} + PbS.$$

Pure formic acid is a colourless, limpid liquid of pungent aromatic odour, and exceedingly corrosive action, readily attacking the skin and forming painful wounds. It boils at about 100° C., and yields an inflammable vapour, which burns with a pale blue flame. It is decomposed when heated with sulphuric acid, and is converted by chlorine into hydrochloric acid and carbonic anhydride. For the tests, see answer to Question 3, Elementary Organic, 1871.

5. What gas is produced when methylic iodide is heated with zinc in a sealed glass tube? Give an equation.

Methyl, $2CH_3I + Zn_2 = ZnI_2 + \begin{Bmatrix}CH_3\\CH_3\end{Bmatrix}$.

6. I add common alcohol to concentrated sulphuric acid. What change takes place? I put the mixture into a retort along with sodic acetate and distil. What organic compound condenses in the receiver? Give equations.

By the addition of alcohol to concentrated sulphuric acid, sulphovinic acid is produced:—

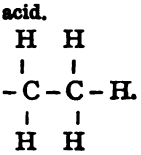
$$C_2H_5HO + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O,$$

and this compound distilled with sodic acetate yields acetic ether:—

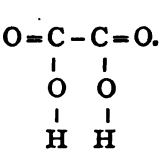
$$C_2H_5HSO_4 + \begin{cases} CH_3 \\ CONaO \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CO(C_2H_5O) \end{cases} + NaHSO_4.$$

7. Give the graphic and symbolic formulæ of the following compounds:—Ethylic hydride (ethane), oxatyl, hydrocyanic acid, benzene (benzol), acetic aldehyde, and lactic acid.

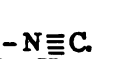
Ethylic hydride, C_2H_5H.



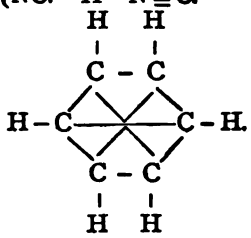
Oxatyl, $\begin{cases} COHO. \\ COHO. \end{cases}$



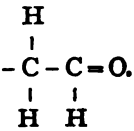
Hydrocyanic acid, $\begin{cases} H. \\ NC. \end{cases}$



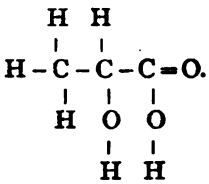
Benzene, C_6H_6



Acetic aldehyde, $\begin{cases} CH_3. \\ COH. \end{cases}$



Lactic acid, $\begin{cases} C(CH_3)HHO. \\ COHO. \end{cases}$



8. Give the name and constitutional formula of a member of each of the following families of organic compounds:—Monad radicals, alcohols, ethers, haloid ethers, aldehydes, acids, ethereal salts.

See answers to Question 5, Advanced, 1870; and 8, Elementary Organic, 1876.

9. Define an alcohol. Can ethyl alcohol be built up from its elements? If so, indicate the method employed.

See answers to Question 9, 1873; and 8, Advanced Organic, 1870.

10. Calculate the percentage composition of oxalic acid

Oxalic acid, $\begin{cases} COHO \\ COHO \end{cases}$, $C_2H_2O_4$, Molecular weight 90.

As 90 : 24 :: 100 : 26·66 per cent. of carbon.
„ 90 : 2 :: 100 : 2·22 „ „ hydrogen.
„ 90 : 64 :: 100 : 71·11 „ „ oxygen.

99·99

11. Required the empirical formula of an organic body having the following percentage composition:—

C = 73·84
H = 13·84
O = 12·32

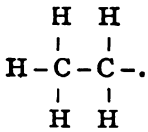
100·00

$\frac{73·84}{12} = 6·153$, $\frac{13·84}{1} = 13·84$, $\frac{12·32}{16} = 0·77$.

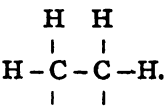
Dividing each of these results by the lowest, 0·77, we get $C_8H_{18}O$ for the required empirical formula.

12. Explain why ethyl is termed a monad, and ethylene a dyad radical. What is the atomicity of the radical carbonyl CO?

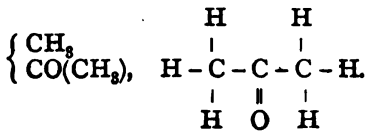
Ethyl, C_2H_5, is termed a monad radical, because it has one bond or point of attachment free, as is seen from its graphic formula :—



Ethylene, C_2H_4, on the other hand, is a dyad radical, for it has two free bonds :—



The radical carbonyl is of dyad atomicity, as we see it in combination with two monad radicals in acetone :—



SECOND OR ADVANCED STAGE.

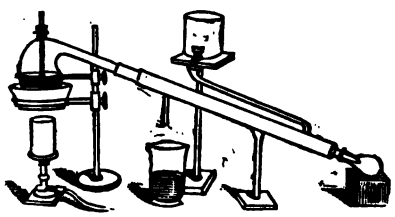
ORGANIC.

1879.

1. Explain the reaction by which pure ethyl bromide can be prepared from amorphous phosphorus, alcohol, and bromine. Draw a sketch of the apparatus you would use, and mention how you would ascertain whether your product was pure.

Ethylic bromide is prepared by placing in a retort 39 parts by weight of alcohol and one part of amorphous phosphorus, then introducing 8 parts of bromine, and finally distilling the mixture in a water bath. Ethylic bromide distils over and is condensed and collected. If impure, which is indicated by the specific gravity and also by the boiling point of the distillate, it is carefully rectified. The arrangement of the apparatus is shown in the accompanying sketch: the reaction that takes place is as follows:—

$$3C_2H_5HO + P + Br_3 = 3C_2H_5Br + H_3PO_3.$$



2. What percentage of arsenic is contained in cacodylic acid, and how can it and arsen-dimethyl be prepared?

Cacodylic acid, $As(CH_3)_2OHO$, or $AsC_2H_7O_2$, has a molecular weight of 138, and contains 54·34 per cent. of arsenic (as 138 : 75 :: 100 : 54·34). Cacodylic acid is prepared by the slow

oxidation of cacodyl or arsen-dimethyl in the presence of water. This is best effected by covering cacodyl with a layer of water, adding mercuric oxide until all odour disappears, and subsequently decomposing any mercuric cacodylate that may have been formed by cautiously adding more cacodyl. The whole is kept cool until the operation is complete. The liquid is then evaporated to dryness, and the residue digested with alcohol. On evaporating the alcoholic extract, crystals of cacodylic acid are obtained. The reaction is expressed by the following equation :—

$$As_2(CH_3)_4O + O_2 + H_2O = 2As(CH_3)_2OHO.$$

Cacodyl or arsen-dimethyl is prepared by distilling equal weights of potassic acetate and arsenious anhydride in a glass retort and condensing the distillate in a receiver surrounded with ice. This crude product is washed by agitation with water which has been freed of air by boiling, and then distilled over potash in an atmosphere of hydrogen. Cacodyl may also be prepared by the action of methylic iodide upon an alloy of arsenic and sodium having the composition As_2Na_4 :—

$$As_2Na_4 + 4CH_3I = As_2(CH_3)_4 + NaI.$$

3. What method of treatment and what tests would you apply for the detection of hydrocyanic acid?

See answer to Question 6, Elementary Organic, 1876.

4. How is chloroform manufactured? Can it be obtained synthetically? if so, how? What test is used for its detection?

By distilling a mixture of bleaching powder, water, and methylic or ethylic alcohol. The distillate thus obtained is washed first with water, and afterwards with a solution of potassic carbonate, to remove traces of acids, and finally rectified from calcic chloride where ethylic alcohol has been employed, or from sulphuric acid if the lower alcohol has been utilized in the manufacture. Chloroform may be obtained synthetically by the following process, namely :—Ethylene is prepared from its elements as described in answer to Question 8, Advanced Organic, 1870. This compound is then passed through a red-hot tube, by which it is decomposed into carbon and marsh gas :—

$$C_2H_4 = CH_4 + C.$$

The marsh gas is mixed with an equal bulk of chlorine and exposed to diffused daylight, when methylic chloride is formed :—

$$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl,$$

which mixed with more chlorine and exposed to the sun's rays forms chloroform and carbonic hydrogen trichloride :—

$$2CH_3Cl + 3Cl_2 = CHCl_3 + CH_3Cl_2 + 3HCl.$$

The test employed for the detection of chloroform is the production of free chlorine by the decomposition of chloroform vapour when passed through a red-hot tube. The presence of chlorine is shown by its action upon potassic iodide starch paper placed in the cool end of the tube, where iodine is set free, and by its action on the starch produces a beautiful blue colour.

5. Why is urea sometimes called carbamide? Describe with equations two methods by which urea can be artificially prepared.

Because it is an amide of carbonic acid, that is, urea is carbonic acid in which the two semi-molecules of hydroxyl has been replaced by amidogen, $CO(NH_2)_2$. Urea may be artificially prepared (1) by boiling a solution of ammonic cyanate, which under this treatment is converted into urea :—

$$CN(NH_4O) = \begin{cases} NH_2. \\ CO. \\ NH_2. \end{cases}$$

And (2) urea may be obtained by heating ammonic carbonate for two or three hours in a closed vessel at a temperature of 130° to 140° C. :—

$$CO(NH_4O)_2 = \begin{cases} NH_2. \\ CO + 2H_2O. \\ NH_2. \end{cases}$$

6. Give the graphic or constitutional formulæ of the following compounds :—Phenyl alcohol, allyl ether, ethylenic oxide, propionic acid, succinic acid, acetic anhydride, and acetone.

Phenyl alcohol, C_6H_5HO. Allyl ether, $\begin{cases} C(C(CH_2)H)H_2. \\ O. \\ C(C(CH_2)H)H_2. \end{cases}$

Ethylenic oxide, $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}O.$ Propionic acid, $\begin{cases} C(CH_3)H_2. \\ COHO. \end{cases}$

Succinic acid, $\begin{cases} COHO. \\ CH_2. \\ CH_2. \\ COHO. \end{cases}$ Acetic anhydride, $\begin{cases} C(CH_3)O. \\ O. \\ C(CH_3)O. \end{cases}$

Acetone, $\begin{cases} CH_3. \\ CO(CH_3). \end{cases}$

7. Explain the constitution of the three kinds of monamines, and describe with equations the mode of formation of each species.

The three kinds of monamines are respectively termed primary, secondary, and tertiary monamines. They consist of a molecule of ammonia in which the hydrogen atoms have been replaced by one, two, or three organic radicals. A primary monamine has but one of the hydrogen atoms of the ammonia molecule thus displaced; and such a monamine may be prepared by the union of ammonia and ethylic iodide, and the subsequent action of potassic hydrate on the ethylammonic iodide thus formed:—

$$NH_3 + C_2H_5I = N(C_2H_5)H_3I.$$
$$N(C_2H_5)H_3I + KHO = N(C_2H_5)H_2 + KI + H_2O.$$

A secondary monamine has two organic radicals in the place of the hydrogen atoms, and it may be prepared from a primary monamine by a repetition of the process just mentioned. The primary monamine is submitted to the action of the iodide of the second radical required to be introduced into the molecule and afterwards treated with potash:—

$$N(C_6H_5)H_2 + C_2H_5I = N(C_6H_5(C_2H_5)H_2I.$$
$$N(C_6H_5)(C_2H_5)H_2I + KHO = N(C_6H_5)(C_2H_5)H + KI + H_2O.$$

In a tertiary monamine the last hydrogen atom of the ammonia molecule is replaced by a radical, and this is effected in the same manner as with the second hydrogen atom:—

$$N(C_2H_5)_2H + C_2H_5I = N(C_2H_5)_3HI.$$
$$N(C_2H_5)_3HI + KHO = N(C_2H_5)_3 + KI + H_2O.$$

8. Illustrate with examples the meaning of the terms monohydric, dihydric, and trihydric alcohols. Why is glycerin classed under the last division?

See answer to Question 9, 1873; and 10, 1874, Advanced Organic.

Glycerin, $\begin{cases} CH_2HO \\ CHHO \\ CH_2HO \end{cases}$ is classed as a trihydric alcohol, because the radical which enters into its composition is combined with three semi-molecules of hydroxyl.

9. By what treatment can the vapour of bisulphide of carbon be best removed from coal gas? Give the explanation of this action.

By passing the gas over heated calcic hydrate, when the

carbon bisulphide is converted into sulphuretted hydrogen and carbonic anhydride:—

$$CS_2 + 2CaH_2O_2 = 2CaO + CO_2 + 2SH_2.$$

10. Required the molecular weight and formula of a monobasic acid, from the following data:—Weight of acid taken 0·3295 gram gave 0·8233 gram CO_2 and 0·3437 gram H_2O. 0·6103 gram of the silver salt yielded 0·2491 gram Ag.

In 0·8233 gram of CO_2 there is (44 : 12 :: ·8233 :) 0·2245 gram of carbon or (·3295 : ·2245 :: 100 :) 68·13 per cent. Similarly in 0·3437 gram of H_2O there is (18 : 2 :: 0·3437 :) 0·0381 gram of hydrogen or (·3295 : ·0381 :: 100 :) 11·56 per cent. Oxygen by difference equals 0·0669 gram, or 20·30 per cent. Dividing these percentages by the atomic weights of the elements, we get:—

$$\frac{68\cdot13}{12} = 5\cdot67, \frac{11\cdot56}{1} = 11\cdot56, \frac{20\cdot30}{16} = 1\cdot26,$$

and dividing these results by the lowest, we get C_4H_9O; but as the atom cannot be divided, we must at least double this formula, making it $C_9H_{18}O_2$, or $\left\{\begin{matrix} C_8H_{17} \\ COHO \end{matrix}\right.$, which has a molecular weight of 158, and the silver salt of which would have a molecular weight of 265. But deducing the molecular weight of the silver salt from the data given, we get 264·6 (as 0·2491 : 0·6103 :: 108 : 264·6), which, allowing for error of experiment, closely corresponds with the molecular weight above worked out, and proves the correctness of the formula $\left\{\begin{matrix} C_8H_{17} \\ COHO \end{matrix}\right.$, with a molecular weight of 158, which is the answer required.

FIRST OR ELEMENTARY STAGE.

ORGANIC.

1880.

1. Two colourless solutions are given to you. One contains the sodium salt of an organic acid, the other a sodium salt of an inorganic acid. How would you ascertain which was which?

Evaporate a portion of each to dryness, and examine the residues as explained in answer to Question 1, Elementary Organic, 1879.

2. How would you prepare and collect a sample of cyanogen? Express by an equation the combustion of it in air.

I heat mercuric cyanide in a retort or flask, and collect the evolved gas over mercury. When cyanogen is burnt in air, it yields carbonic anhydride and free nitrogen in accordance with the following equation:—

$$\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

3. What are the principal points of resemblance between hydrocyanic acid and hydrochloric acid? and, on the other hand, how can you distinguish between these two acids?

Hydrocyanic and hydrochloric acids are alike, chiefly in being monobasic, and in each forming a series of salts both with the metals, and also with organic radicals. They are alike, too, in forming a white silver salt insoluble in acids, but soluble in ammonic hydrate, and the reactions of the two acids with alkalies are precisely analogous. For the means of detecting and identifying these two acids respectively, see answers to Questions 6, Elementary Organic, 1876; and 6, Advanced Inorganic, 1870; and further, both these acids are precipitated from solutions of their salts by argentic nitrate. If the precipitate thus obtained be

(*b*) By first boiling acetic ether with potash, when alcohol distils over and potassic acetate is left:—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right. + KHO = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + C_2H_5HO.$$

If the potassic acetate be now distilled with sulphuric acid, as in the first case, we shall obtain acetic acid, the reaction being as follows:—

$$2\left\{\begin{matrix}CH_3\\COKO\end{matrix}\right. + H_2SO_4 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\COHO\end{matrix}\right. + K_2SO_4.$$

The apparatus sketched in (*a*) may be also employed in (*b*).

12. What is the simplest formula for a hydro-carbon containing 84 per cent. of carbon and 16 per cent. of hydrogen? also give its density (H = 1) and its molecular weight.

$\frac{84}{12} = 7$. $\frac{16}{1} = 16$. C_7H_{16} is the simplest formula of such a compound of which the density is 50 $\left(\frac{100}{2} = 50\right)$, assuming it to be normal, and the molecular weight is 100.

QUESTIONS SET IN PRACTICAL EXAMINATION, ELEMENTARY ORGANIC, 1880.

1. Marsh gas can be prepared from acetate of soda. Describe exactly how you would carry out the experiment.

40 parts of crystallized acetate of soda are mixed with 40 parts of sodic hydrate and 60 parts of powdered quicklime, and strongly heated in a flask or retort. See answer to Question 9, Elementary Organic, 1870.

2. How would you obtain strong alcohol from beer?

By distilling the beer, collecting the first portion of the distillate, digesting it for two or three days with fused calcic chloride or quicklime, and at the end of that time submitting the mixture to fractional distillation.

3. By what means would you convert alcohol into aldehyde? and by what tests would you recognise the presence of the latter compound?

By gently heating 4 parts of alcohol, diluted with an equal weight of water, with 6 parts of concentrated sulphuric acid and

6 parts of powdered manganese dioxide in a large retort, and collecting the distillate until about one-third of the whole has passed over. The liquid thus obtained is purified by rectification over calcic chloride. The aldehyde may be recognised by heating a small portion with a little ammoniacal solution of argentic oxide in a test-tube placed in a beaker of water. The oxide is reduced by the aldehyde, and silver deposited on the sides of the tube as a mirror.

4. Two liquids are given to you, one is ethylic and the other methylic alcohol; how would you determine which was which?

Ordinary commercial ethylic and methylic alcohol may be readily distinguished by the smell: the odour of the former being slight and pleasant, whilst the latter has the strong, offensive, and characteristic odour of 'naphtha.' They may also be distinguished by determining the temperatures at which they boil, for methylic alcohol enters into ebullition at 66·6° C., but ethylic alcohol at the higher temperature of 78·4° C. Finally, the two alcohols may be distinguished by the addition to each of a few drops of a solution of mercuric iodide with a little ammonic hydrate and potash. With the ethylic alcohol a brown precipitate at once falls; with methylic alcohol, the liquid assumes a very light yellow colour.

5. Sketch and explain the apparatus used in organic analysis.

See sketch of furnace for conducting ultimate analysis of organic compounds in answer to Question 3, Advanced Organic, 1872; and still for fractional distillation, Question 1, Advanced Organic, 1879.

SECOND OR ADVANCED STAGE.

ORGANIC.

1880.

1. How would you distinguish pure ether from a sample containing about 20 per cent. of impurity consisting of water, alcohol, and SO_2, and how would you entirely remove these impurities?

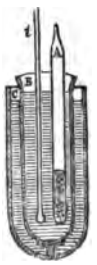
To distinguish pure ether from a sample mixed with water, alcohol, and SO_2 I agitate a measured quantity of each with distilled water in a graduated tube, and, having allowed the ether to rise to the surface of the water after the agitation, I observe whether any diminution in the volume has taken place. With pure ether the diminution is slight: with the impure sample a sensible diminution of the ether and increase in bulk of the water with which it is agitated will be observed, owing to the alcohol and water with which the sample was contaminated separating from the former and becoming mixed with the latter.

To entirely remove the impurities mentioned, I mix the ether with milk of lime to remove the SO_2 and rectify; agitate the distillate with a saturated aqueous solution of common salt to separate the alcohol, which is miscible with the salt and water, whilst that solution dissolves less ether than pure water does, and repeat the agitation two or three times with fresh quantities of the solution; and finally, having separated the ether, I digest it for some time with fused potassic carbonate to get rid of the water, distil from a water bath, and, to remove the last traces of moisture, digest the ether distillate with a little phosphoric anhydride, and once more rectify.

2. What is the percentage of chlorine contained in chloroform? How would you determine this by experiment? Give a sketch of the apparatus you would employ.

There is 89·12 per cent. of chlorine in chloroform (as 119·5:

106·5 :: 100 : 89·12). To experimentally determine this percentage of chlorine, I heat a small weighed quantity, from ·2 to ·3 grams, of chloroform with about 5 grams of concentrated nitric acid and a few crystals of argentic nitrate in a sealed tube. A piece of combustion tube, 15 to 18 inches long, is sealed at one end, and after the above materials have been introduced into it, the other end is drawn out to a fine point and sealed likewise. The tube is then heated for from 2 to 4 hours in an oil bath at a temperature of about 200° C., and at the end of that time the point is broken off and the gas allowed to escape. Next, the top of the tube is cut off, the contents washed out, and the percentage of chlorine arrived at from the weight of argentic chloride produced. In the annexed sketch, A is the tube containing the chloroform, nitric acid and argentic nitrate standing in B, which is a vessel filled with mercury, in which is also placed the thermometer *t*, and *c* is the outer vessel filled with oil.



3. A hydride of the series C_nH_{2n+2} contains according to combustion analysis 83·5 per cent. of carbon. By what experimental means would you ascertain the molecular weight of this compound?

The given percentage indicates the formula C_7H_{16} :—

$$\frac{83\cdot5}{12} = 6\cdot9 \text{ and } \frac{100-83\cdot5}{1} = 16\cdot5.$$

To ascertain the molecular weight of the compound, I determine its vapour density, which may be done by Hofmann's method. We are told that the compound belongs to the C_nH_{2n+2} series, and from the percentage composition we may presume that it is a liquid. A minute thin glass-stoppered bottle, previously tared, is exactly filled with the liquid, carefully cleansed exteriorly, and weighed. It is then dropped into a long graduated glass tube closed at one end, and the tube filled with mercury and inverted in a trough of that metal. The upper part of the tube is surrounded with a glass cylinder, which can be filled with a vapour of any required temperature, and the hydride thus surrounded is heated to complete vaporization under diminished pressure. This being effected, the volume of the vapour with the temperature and outside and inside pressures are read off, and the proper corrections made to reduce it to standard temperature and pressure. The weight of this volume of gas is the weight of substances

taken: the weight of an equal bulk of hydrogen at the standard temperature and pressure is readily calculated, and the two compared. The vapour density, being normal, compared with hydrogen, is half the molecular weight. Thus, if the weights of equal bulks of hydrogen and of the vapour of the given compound stand to each other as 1 : 50, then the molecular weight of the given hydride is $50 \times 2 = 100$, and the formula calculated from its percentage composition is the molecular formula.

4. How would you obtain pure glacial acetic acid from pyroligneous acid, and how would you prove that its formula is $C_2H_4O_2$?

Crude pyroligneous acid is mixed with milk of lime, and the more volatile portion distilled off. Sodic sulphate is then added to the portion remaining, when a double decomposition occurs with the formation of sodic acetate and insoluble calcic sulphate. The latter is filtered off, the solution of sodic acetate evaporated to dryness, and subsequently fused to destroy or render insoluble certain tarry matters mixed with the crude acetate. The mass is then diffused in water, the insoluble portion separated, and the acetate re-crystallized. The pure sodium salt is then distilled with sulphuric acid, and glacial acetic acid obtained as described in answer to Question 1, Elementary Organic, 1878. The formula is determined as described in answer to Question 9, Advanced Organic, 1875.

5. 0·146 of a volatile liquid burnt with copper oxide yielded 0·449 of carbon dioxide and 0·2135 of water. Required its percentage composition.

0·449 of carbon dioxide equals 0·1224 of carbon (as 44 : 12 :: 0·449 : 0·1224), and 0·2135 of water equals 0·0237 of hydrogen (as 18 : 2 :: 0·2135 : 0·0237); therefore (as 0·146 : 0·1224 :: 100 : 83·83), and (as 0·146 : 0·0237 :: 100 : 16·23). The required percentage is 83·83 of carbon and 16·23 of hydrogen.

6. Give two constitutional formulæ for aniline, also the formulæ for the compounds which this substance forms with sulphuric, nitric, and hydrochloric acid. By what tests would you detect the presence of aniline in a solution?

$$C_6H_5(NH_2), \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

$(C_6H_7N)_2, H_2SO_4$, C_6H_7N, HNO_3, C_6H_7N, HCl.

Aniline may be detected in its aqueous solution by the production of a purple violet colour on the addition of bleaching powder, or by the production of first a red and then a deep blue colour on adding sulphuric acid followed by a few drops of a solution of potassic dichromate.

7. What experimental evidence is there of a difference of constitution as well as difference in properties between the alcoholic cyanides and the corresponding iso-cyanides?

When an alcoholic cyanide is heated with caustic potash or soda, it is converted into a corresponding acid with the evolution of ammonia :—

$$C_2H_5CN + 2H_2O = NH_3 + \begin{cases} C_2H_5. \\ COHO. \end{cases}$$

An iso-cyanide similarly treated is scarcely altered.

When an alcoholic cyanide is submitted to the action of acids, an ammonia salt and an acid are produced :—

$$C_2H_5CN + HCl + 2H_2O = NH_4Cl + \begin{cases} C_2H_5. \\ COHO. \end{cases}$$

But when an iso-cyanide is treated with an acid, it produces formic acid and a hydrochlorate of an amine, the reaction appearing to take place in three stages, the intermediate compounds in the case of phenylic iso-cyanide having been obtained. These stages are expressed by the following equations :—

Formyl-diphenyl-diamine.

$$2\begin{cases} C_6H_5 \\ NC \end{cases} + 2H_2O = \begin{cases} H \\ COHO \end{cases} + N_2(CH)(C_6H_5)H.$$

Phenyl formamide. Phenylamine.

$$N_2(CH)(C_6H_5)_2H + H_2O = \begin{cases} C_6H_5 \\ N(COH)H \end{cases} + \begin{cases} C_6H_5. \\ NH_2. \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_6H_5 \\ N(COH)H \end{cases} + H_2O = \begin{cases} C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + \begin{cases} H. \\ COHO. \end{cases}$$

8. Explain the action of zinc ethyl on silicon tetrachloride. How can silicononylic alcohol be obtained from the product of the above action?

Silicic ethide and zincic chloride are produced in accordance with the following equation :—

$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

To convert the former into silicononylic alcohol, it is first treated with chlorine, by which silicononylic chloride is formed, thus :—

$$Si(C_2H_5)_4 + Cl_2 = \begin{cases} Si(C_2H_5)_3 \\ C(CH_3)HCl \end{cases} + HCl,$$

which, treated with potassic acetate, yields siliconony lic acetate :—

$$\begin{cases} Si(C_2H_5)_3 \\ C(CH_3)HCl \end{cases} + \begin{cases} CH_3 \\ COKO \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CO(SiC_8H_{19}O) \end{cases} + KCl,$$

which is decomposed by an alkali into potassic acetate and the required alcohol.

$$\begin{cases} CH_3 \\ CO(SiC_8H_{19}O) \end{cases} + KHO = \begin{cases} CH_3 \\ COKO \end{cases} + \begin{cases} Si(C_2H_5). \\ C(CH_3)HHO. \end{cases}$$

9. By what process can tartaric acid be obtained from succinic acid? Give the distinctive reactions of these two acids.

Succinic acid is heated with bromine and a small quantity of water in a sealed tube at a temperature of 150° to 180° C., by which means di-bromo-succinic acid is produced, and by the action of water on the silver salt of this acid we obtain tartaric acid :—

$$\begin{cases} COAgO \\ CHBr \\ CHBr \\ COAgO \end{cases} + 2H_2O = \begin{cases} COHO \\ CHHO \\ CHHO \\ COHO \end{cases} + 2AgB$$

Succinic acid heated in the air burns with a blue smokeless flame; it is not precipitated from an aqueous neutral solution by calcic chloride when moderately dilute, but an addition of alcohol throws down a gelatinous precipitate of calcic succinate readily soluble in ammonic chloride; ferric chloride throws down from neutral solutions of succinates a bulky brownish-red precipitate of succinate of iron, which is decomposed by ammonia. Tartaric acid when heated is decomposed with the separation of carbon, and the emission of a characteristic smell of burnt sugar; potassic acetate throws down a white precipitate of bitartrate of potash from solutions of tartaric acid; calcic chloride and lime water from neutral solutions throw down white precipitates of calcic tartrate, which with a little ammonic hydrate decomposes argentic nitrate with the separation of metallic silver when heated together.

10. Common fat consists chiefly of a substance having the constitution of an ethereal salt (or compound ether). State clearly and in detail the principal facts on which this statement rests, and describe the properties of the constituents of this body.

That common fat consists chiefly of the glycerin salts of oleic

and stearic acids is proved by the preparation of glycerin and of the fatty acids in the saponification of animal fats. When, for instance, common tallow is decomposed by high pressure steam, glycerin and stearic acid separate from the stearin; and whilst the acid may be isolated by the formation of salts insoluble in water, the glycerin is distilled off from it mixed with steam. The decomposition of stearin is expressed by the following equation :—

$$\left\{\begin{array}{l}CH_2-O-C(C_{17}H_{35})O\\CH-O-C(C_{17}H_{35})O\\CH_2-O-C(C_{17}H_{35})O\end{array}\right. + 3H_2O = \left\{\begin{array}{l}CH_2HO\\CHHO\\CH_2HO\end{array}\right. + 3\left\{\begin{array}{l}C_{17}H_{35}\\COHO.\end{array}\right.$$

Similarly from oils and other fats and fatty substances this alcohol glycerin and some member of the series of the fatty or oleic series of acids may be separated, and are in fact prepared on a large scale in the manufacture of soap.

Glycerin is a trihydric alcohol, forming a colourless syrupy liquid of sweetish taste, without odour, soluble in water in all proportions. It decomposes on boiling at the common atmospheric pressure, but may be distilled without change under diminished pressure or when mixed with steam.

Palmitic and stearic acids are colourless solid bodies at ordinary temperatures, which melt between 60° and 70° C., and may be distilled with little alteration. They are tasteless and odourless, insoluble in water, but readily soluble in alcohol and ether, yielding acid solutions. Oleic acid has somewhat similar properties, but melts at a lower temperature than the two acids just mentioned, and when unoxidized gives a neutral reaction.

INDEX.

ORGANIC.

Acetate, ethylic, action of potash on, 57.
Acetate, ethylic, graphic formula of, 5.
Acetate, ethylic, preparation from sugar, 9.
Acetate, methylic, graphic formula of, 64.
Acetate, silver, actions on ethylene dibromide, 77.
Acetic acid, conversion into propionic acid, 61.
Acetic acid, detection of, in presence of oxalic and tartaric acids, 55.
Acetic acid, glacial, from pyroligneous acid, 108.
Acetic acid, graphic and symbolical formula of, 3, 37, 55, 74.
Acetic acid, preparation and separation from alcohol, 43, 48, 81, 102.
Acetic acid, preparation from ethylene and sulphovinic acid, 6.
Acetic acid, preparation from acetic ether, 103.
Acetic acid, preparation from lead acetate, 103.
Acetic acid, preparation from sugar, 44.
Acetic acid, proof of formula for, 108.
Acetic acid, separation from alcohol, 43.
Acetic aldehyde, action on melted potash, 39.
Acetic aldehyde, action of hydrogen on, 80.
Acetic aldehyde, graphic formula of, 29, 37, 93.
Acetic anhydride, constitutional formula of, 98.
Acetic ether, formula and percentage composition, 37.
Acetic ether, preparation from sugar, 9.
Acetone, action of nascent hydrogen on, 24, 80.
Acetone, constitutional formula of, 98.
Acetone, preparation and chief properties, 24.
Acetyl chloride, action on potassic acetate, 86.
Acetylene, conversion into other compounds, 58.
Acetylene, production from coal gas, 47.
Acetylene, production, synthetical, by voltaic ignition of carbon and hydrogen, 10, 30.
Acids, definitions, illustrations, etc., 41, 94.
Acrylic acid, action of hydrogen on, 80.
Acrylic acid, conversion into propionic acid, 34.
Acrylic acid, preparation with tallow, lime, etc., 33.
Acrylic series of acids, 22.
Acrylic series of monobasic acids, 10.
Alcohol, allylic, graphic formula, 28.
Alcohol, allylic, properties of, 69.
Alcohol, benzylic, graphic formula, 60.
Alcohol, cyanides distinguished from isocyanides, 109.
Alcohol, definition, 37, 41, 66.
Alcohol, ethylic, action of phosphoric chloride on, 65.
Alcohol, ethylic, action of sodium on, 63.
Alcohol, ethylic, action of sulphuric acid on, 81.
Alcohol, ethylic, action of sulphuric acid and sodic acetate on, 93.
Alcohol, ethylic, action of excess of phosphoric anhydride on, 46.

Alcohol, ethylic, action of, on bleaching powder, 24.
Alcohol, ethylic, action of, on mixture of potassic chromate and sulphuric acid, 25.
Alcohol, ethylic, conversion into aldehyde, 104.
Alcohol, ethylic, graphic and symbolical formula, 3, 10, 37.
Alcohol, ethylic, preparation of acetic acid from, 102.
Alcohol, ethylic, preparation from its elements, 13, 49, 74.
Alcohol, ethylic, (absolute) preparation, 63, 91.
Alcohol, ethylic, (absolute) preparation from beer, 104.
Alcohol, ethylic, production from ethylic bromide, 37.
Alcohol, ethylic, production from ethylene, 54.
Alcohol, ethylic, to convert into propylic alcohol, etc., 32.
Alcohol, ethylic, to distinguish from methylic, 105.
Alcohol, ethylic, to separate from acetic acid, 43.
Alcohol, ethylic, to separate from ethylic iodide, 55.
Alcohol, methylic, action of bleaching powder on, 37.
Alcohol, methylic, action of potassic dichromate and sulphuric acid on, 17.
Alcohol, methylic, graphic formula, 5, 44, 83.
Alcohol, methylic, preparation from wood, 3.
Alcohol, methylic, to distinguish from ethylic, 105.
Alcohol, phenylic, graphic and symbolical formula, 44, 74.
Alcohols, graphic illustrations, etc., 5, 26, 94.
Alcohols, graphic illustrations, etc., monacid, diacid, and triacid, 10, 37.
Alcohols, graphic illustrations, monhydric, dihydric, and trihydric, 99.
Aldehyde, acetic, action on melted potash, 39.
Aldehyde, acetic, graphic formula and composition, 29, 37, 56, 93.
Aldehyde, benzoic, preparation from bitter almonds, 7.
Aldehyde, formic, (methylic) graphic formula, 5.
Aldehyde, how to recognise it, 104.
Aldehyde, methylic, (formic) graphic formula, 55.
Aldehydes, conversion into alcohols, 46.
Aldehydes, graphic illustrations and definitions, 5, 22, 26, 41, 52, 59, 64, 75.
Alkaloids, natural, names of, 42.
Allylic alcohol, graphic formula, 28.
Allylic alcohol, preparation of, 69.
Allylic ether, constitutional formula, 98.
Allylamine, graphic formula, 68.
Almonds, bitter, conversion into benzoic aldehyde, 7.
Almonds, essential oil of bitter, action of alcoholic solution of potash on, 59.
Amylic alcohol, preparation from ethylic alcohol, 32.
Amylic hydride, graphic formula, 29.
Amylic iodide, action on zinc in presence of water, 67.
Anhydrides, definitions, etc., 22, 41, 59.
Aniline, graphic formula, 49.
Aniline and its compounds, constitutional formula, 108.
Aniline, tests for detection in solution, 108.
Apparatus, sketch of, for organic analysis, 31, 96, 105.
Arsen-dimethyl, preparation of, 96.

Beer, production of alcohol from, 104.
Benzene, graphic and symbolical formula, 93.
Benzoic acid, detection of, 91.
Benzoic acid, formula and percentage composition, 37.
Benzoic acid, graphic formula, 49, 83.
Benzoic aldehyde, or essential oil of bitter almonds, graphic formula, 49.
Benzol, graphic and symbolical formula, 44, 49, 93.
Benzylic alcohol, graphic formula, 60.
Bisulphide of carbon, removal from coal gas, 99.
Bitter almonds, conversion into benzoic aldehyde, 7.
Bleaching powder, action of ethylic alcohol on, 24.
Bleaching powder, action of methylic alcohol on, 37.
Boric ethylate, action of zinc methyl on, 90.

Boric methide, graphic formula, 41.
Bromide, ethyl, preparation of, 96.
Bromide, ethylic, preparation of ethylic alcohol from, 37.
Bromide, ethylic, graphic formula, 74.
Bromide, phenylic, action of sodium on, 54.
Bromide, vinylic, graphic formula, 64.
Butyl, preparation from potassic valeriate, 37.
Butylic alcohol, preparation from ethylic alcohol, 32.
Butyrate, ethylic, action of potash on, 45.
Butyrate, ethylic, graphic formula, 74.
Butyrate, sodic, action of alcohol and sulphuric acid on, 27.
Butyric ether, formula and percentage composition, 85.

Cacodylic acid, amount of arsenic in, 96.
Calcic oxalate, detection of, 15.
Caproic acid, production by means of amylic alcohol, lime, yellow prussiate of potash, sulphuric acid, water, and potassic carbonate, 14.
Carbamide, preparation of, 98.
Carbinol, empirical formula from percentage composition, 86.
Carbolic acid, action of zinc on, 103.
Carbolic acid, composition of and relation to benzol, 83.
Carbon and hydrogen, estimation in organic compounds, 28.
Carbon bi-sulphide, removal from coal gas, 99.
Carbonic anhydride, action of heated sodium on, 36.
Carbonic oxide, action of potassic hydrate on, 26, 77.
Carbonyl, atomicity of, 95.
Chlorhydric glycol, graphic formula, etc., 88.
Chloride acetyl, action of potassic acetate on, 86.
Chloride, ethylic, graphic formula, preparation, etc., 23, 35.
Chloride, methylic, graphic formula, preparation, etc., 6.
Chloride, phosphoric, action on ethylic alcohol, 65.
Chloride, vinylic, graphic formula, 74.
Chlorine, percentage in chloroform, 106.
Chloroform, action of boiling solution of potash on, 36.
Chloroform, percentage of chlorine in, 106.
Chloroform, preparation and detection, 97.
Citric acid, detection of, 27, 64.
Coal, determination of constituents, 47.
Coal gas, constituents of, 87.
Coal gas, impurities of, 78.
Coal gas, removal of bi-sulphide of carbon, 99.
Compound radicals, definition, etc., 73.
Compound radicals, illustrations, 84.
Constitution, calculation from empirical formula, 87.
Cyanhydric glycol, action of alcoholic solution of potash on, 90.
Cyanide, ethylic, preparation of, 15.
Cyanide, ethylic, action of potash on, 16.
Cyanide, methylic, graphic formula, 83.
Cyanide, potassic, action of argentic nitrate on, 44.
Cyanide, potassic, conversion into potassic formate, 7.
Cyanides, how they differ from iso-cyanides, 109.
Cyanogen, determination of carbon and nitrogen in, 82.
Cyanogen, preparation and products of combustion of, 25, 101.
Cyanogen, production from oxalic acid and ammonia, 54.
Cyanogen, relation to oxalic acid, 8.
Cyanogen, transformation into oxatyl, and *vice versa*, 46.

Development of formula, 40, 79.
Diacid alcohols, graphic formula, 10.
Diacid ethers, graphic formula, 22.
Dibasic acids, succinic and tartaric series, graphic formula, 10.
Dibromide, ethylenic, action of alcoholic solution of potash on, 64.
Dibromide, ethylenic, action on silver acetate, 77.
Dibromide, ethylenic, preparation, 48.
Dibromo-succinate of silver, action of water on, 69.
Dihydric alcohols, constitution of, 99.
Dyad positive radicals, 22, 59.

Empirical formula, calculation from percentage composition, 27, 36, 43, 52, 57, 66, 74, 83, 94.

Essential oil of almonds, graphic formula, 49, 88.
Essential oil of bitter almonds, action of alcoholic solution of potash on, 59.
Ethane, graphic and symbolical formula, 93.
Ethane, oxygen required for combustion of, 103.
Ethane, preparation of, 82.
Ether, acetic (ethylic acetate), formula and percentage composition, 37.
Ether, acetic, preparation from sugar, 9.
Ether, ethylic, detection of impurities in, 106.
Ether, ethylic, graphic formula, 83.
Ether, ethylic, production from alcohol, 48, 54, 68, 82.
Ether, glycylic, graphic formula, 41.
Ether, methylic, graphic formula, 5, 29, 55.
Etheral salts, illustration, 5, 41, 45.
Etheral salts, names and formulæ, 94.
Ethers, haloid, constitution, etc., 5, 17, 57, 94.
Ethers, haloid, of monacid, diacid, and triacid, 22.
Ethers, illustration and definition, 5, 41, 94.
Ethide, mercuric, graphic formula, 29.
Ethide, silicic, preparation, 39.
Ethide, sodic, action of ethylic iodide, 58.
Ethide, stannic, preparation, 78.
Ethyl bromide, preparation, 96.
Ethyl chloride (ethylic chloride), preparation and graphic formula, 23, 53, 102.
Ethyl chloride (ethylic chloride), weight of a litre of gaseous, 33.
Ethyl chloride (ethylic chloride), action of lime, 35.
Ethyl, preparation of, 24.
Ethyl silicon, formula, etc., 79.
Ethyl, weight of one litre of gaseous, 14.
Ethyl, why termed monad radical, 95.
Ethyl, zinc, preparation and properties, 87.
Ethyl, zinc, action on silicon tetrachloride, 109.
Ethylamine, analysis of, 67.
Ethylate, boric, action of zinc methyl on, 90.
Ethylate, sodic, action upon ethylic iodide, 26.
Ethylene, conversion into ethylic alcohol, 32, 67.
Ethylene, graphic formula, 74, 83.
Ethylene, oxygen required in combustion of one litre, etc., 83, 103.
Ethylene oxide, graphic, symbolical, and constitutional formulæ of, 88, 98.
Ethylene, process for preparation, 32.
Ethylene, production from acetylene, 32.
Ethylene, production from ethylic chloride, 35.
Ethylene, production from ethylic alcohol, 48.
Ethylene, why called dyad radical, 95.
Ethylenic dibromide, preparation from alcohol, 48.
Ethylenic dibromide, action of alcoholic solution of potash on, 46.
Ethylenic dibromide, action of silver acetate on, 77.
Ethylic acetate, action of potash on, 57.
Ethylic acetate, graphic formula, 5.
Ethylic acetate, preparation from sugar, 9, 73.
Ethylic alcohol, action of potassic chromate and sulphuric acid on, 25.
Ethylic alcohol, action of phosphoric chloride on, 65.
Ethylic alcohol, action of sodium on, 63.
Ethylic alcohol, action of sulphuric acid on, 81.
Ethylic alcohol, action of sulphuric acid and sodium acetate on, 93.
Ethylic alcohol, action of excess of phosphoric anhydride on, 46.
Ethylic alcohol, action of bleaching powder on, 24.
Ethylic alcohol, conversion into aldehyde, 104.
Ethylic alcohol, graphic and symbolical formula, 3, 10, 37.
Ethylic alcohol, preparation of acetic acid from, 102.
Ethylic alcohol, preparation of, from its elements, 13, 49, 74.
Ethylic alcohol, (absolute) preparation, 63, 91.
Ethylic alcohol, (absolute) preparation from beer, 104.
Ethylic alcohol, preparation from ethylic bromide, 37.
Ethylic alcohol, preparation from ethylene, 54.
Ethylic alcohol, separation from ethylic iodide, 55.

Ethylic alcohol, separation from acetic acid, 43.
Ethylic alcohol, to convert into propylic alcohol, etc., 32.
Ethylic alcohol, to distinguish from methylic alcohol, 105.
Ethylic bromide, production of ethylic alcohol from, 37.
Ethylic butyrate, action of potash on, 45.
Ethylic butyrate, graphic formula of, 74.
Ethylic cyanide, action of potash on, 11, 16, 63.
Ethylic cyanide, preparation of, 15.
Ethylic ether, action of ethylic iodide and zinc on, 11.
Ethylic ether, detection of impurities in, 106.
Ethylic ether, graphic formula, 83.
Ethylic ether, production from alcohol, 48, 54, 68, 82.
Ethylic glycol, action of dilute nitric acid on, 67.
Ethylic glycol, graphic formula, 29, 88.
Ethylic glycol, preparation of, 13.
Ethylic glycol, products of oxidation of, 53.
Ethylic hydride, graphic and symbolical formula, 93.
Ethylic hydride, oxygen required for combustion of, 103.
Ethylic iodide, action of ethylic ether and zinc on, 11, 63.
Ethylic iodide, action of, on sodic ethylate, 26.
Ethylic iodide, action of, on sodic ethide, 58.
Ethylic oxide, graphic formula, 88.

Fats, constitution of, 110.
Ferrocyanide, potassic, properties and mode of preparation, 58.
Formate, methylic, formula and percentage composition, 65.
Formate, potassic, detection of, 15.
Formic acid, formula and percentage composition, 1.
Formic acid, action of mercuric oxide on, 36.
Formic acid, characteristic tests for, 102.
Formic acid, graphic formula of, 74.
Formic acid preparation, general, 92.
Formic acid preparation from sawdust, 8.
Formic aldehyde, graphic formula of, 5.
Formula, development of, 40, 79.
Formula, empirical, calculated from percentage composition, 27, 36, 43, 52, 57, 66, 74, 83, 94.
Formula, molecular, calculated from percentage composition, 40, 52, 100, 107.
Formula, simplest, calculated from percentage composition, 104.

Gas coal, constituents of, 87.
Gas coal, impurities of, 78.
Glacial acetic acid, to obtain, from pyroligneous acid, 108.
Glycerin, action (1) of phosphorous anhydride, (2) of hydriodic acid on, 77.
Glycerin, graphic formula of, 29, 60.
Glycerin, why called trihydric alcohol, 99.
Glycol, chlorhydric, graphic and symbolical formula of, 88.
Glycol, cyanhydric, action of alcoholic solution of potash on, 90.
Glycol, ethylic, action of dilute nitric acid on, 67.
Glycol, ethylic, graphic formula of, 29, 88.
Glycol, ethylic, preparation of, 13.
Glycol, ethylic, products of oxidation of, 53.
Glycol, monacetic, graphic formula, 41.
Glycols, why called dihydric alcohols, 53.
Glycylic ether, graphic formula, 41.
Glyoxylic acid, graphic and symbolical formula, 89.
Grape sugar, action of yeast on, 72.

Haloid ethers, constitution, etc., 5, 17, 57, 59, 94.
Hydride, ethylic, graphic and symbolical formula, 93.
Hydride, ethylic, oxygen required for combustion, 103.
Hydrides of monad positive radicals, 26.
Hydrides of organic radicals, graphic illustration, 10.
Hydriodic acid, action on malic acid, 79.
Hydriodic acid, action on tartaric and lactic acids, 51.
Hydrocyanic acid, detection of, in presence of tartaric and citric acids, etc., 64, 97.
Hydrocyanic acid, graphic and symbolical formula, 3, 44, 93.
Hydrocyanic acid, points of resemblance to hydrochloric acid, 101.
Hydrochloric acid, points of resemblance to hydrocyanic acid, 101.

Hydrocycanic acid, preparation of, 71.
Hydrocyanic acid, preparation from potash, charcoal, and sulphuric acid, 15.
Hydrogen and carbon, estimation in organic compounds, 28.

Inorganic tests to distinguish from organic, 91, 101.
Iodide, amylic, action on zinc in presence of water, 67.
Iodide, ethylic, action of zinc and ethylic ether upon, 11, 63.
Iodide, ethylic, action on sodic ethide, 58.
Iodide, ethylic, action on sodic ethylate, 26.
Iodide, ethylic, preparation, 35.
Iodide, methylic, action of zinc on, 92.
Isocyanides, how they differ from cyanides, 109.

Ketones, definitions, etc., 22, 41, 52, 59.

Lactic acid, action of hydriodic acid on, 51.
Lactic acid, graphic formula, 10, 29, 37, 93.
Lactic acid, percentage composition, 45.
Lactic acid, preparation from its elements, 13.
Lactic acid, preparation from milk, cheese, etc., 4, 27, 73.
Lactic acid, production from pyruvic acid, 87.
Lactic series of monobasic acids, 64.

Malic acid, action on hydriodic acid, 79.
Malic acid, graphic formula, 68.
Marsh gas, graphic and symbolical formula, 3, 64.
Marsh gas, oxygen required for combustion of one litre, 83, 103.
Marsh gas, preparation of, 72, 104.
Marsh gas, preparation of, from its elements, etc., 102.
Marsh gas, preparation of, from given ingredients, 18.
Mercuric ethide, graphic formula, 29.
Mercuric methiodide, graphic formula, 68.
Methane, oxygen required for combustion, 103.
Methide, boric, graphic formula, 41.
Methiodide, mercuric, graphic formula, 68.
Metho-diniodide, stannic, graphic formula, 68.
Methyl acetate, graphic formula, 64.
Methyl, graphic and symbolical formula, 3, 55.
Methyl, preparation, 82.
Methylamine, composition and rational formula of, 20.
Methylic alcohol, action of potassic dichromate and sulphuric acid on, 17.
Methylic alcohol, action of bleaching powder on, 37.
Methylic alcohol, graphic formula, 5, 44, 83.
Methylic alcohol, preparation from wood, 3.
Methylic alcohol, to distinguish from ethylic, 105.
Methylic aldehyde, (formic) graphic formula, 55.
Methylic chloride, graphic formula, 6.
Methylic chloride, percentage composition, 19.
Methylic cyanide, graphic formula, 84.
Methylic ether, graphic formula, 5, 29, 55.
Methylic formate, formula and percentage composition of, 65.
Methylic hydride, preparation from given ingredients, 18.
Methyl-propyl-ketone, 89.
Methyl zinc, action of boric ethylate on, 90.
Molasses, oxalic acid from, 49.
Molecular formula, calculation from percentage composition, 40, 52, 61, 100, 104, 107.
Monacetic glycol, graphic formula, 41.
Monacid alcohols, graphic formula, 10.
Monacid ethers, graphic formula, 22.
Monad hydrides of positive radicals, graphic formula, 26.
Monad negative radicals, graphic formula. 26.
Monad positive radicals, graphic formula. 17.
Monad radicals of vinyl series, graphic formula, 17.
Monamines, constitution of, 99.
Monhydric alcohols, constitution of, 99.
Monobasic acids, graphic formula, 10, 17.
Morphine, molecular weight, 16.

Natural alkaloids, names of, 42.

Nitrogen, action of, on mixture of charcoal and potash, 43.
Nitrogen, detection of, in inorganic substances, 4, 19.
Nitrobenzol, action of acetic acid and iron filings on, 24.
Nitrobenzol, quantitative analysis and calculation of formula, 30.
Non-saturated definition of nitrobenzol, 89.

Olefiant gas, oxygen required for combustion, 103.
Oleic acid, action on melted potash, 69.
Organic acids, definition, 41, 56.
Organic acids, law regulating basicity of, 69.
Organic analysis, calculation of percentage composition from carbon dioxide and water found, 108.
Organic analysis, estimation of carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen, 28, 31, 58.
Organic analysis, sketch of apparatus for, 31, 96, 105.
Organic compounds, detection of, 64, 101.
Organic compounds, to distinguish from inorganic, 91.
Organo-boron compounds, formula, etc., 59.
Organo-metallic bodies, formula, etc., 22, 59.
Oxalate, calcic, detection of, 15.
Oxalate, potassic, action of argentic nitrate on, 44.
Oxalic acid, action of alcohol on, 23.
Oxalic acid, calculation of percentage composition, 94.
Oxalic acid, detection of, 27, 72, 102.
Oxalic acid, formula and percentage composition, 1.
Oxalic acid, graphic formula, 29, 64.
Oxalic acid, preparation from molasses, 49.
Oxalic acid, preparation from sugar, 60.
Oxalic acid, relation to cyanogen, 8.
Oxatyl (oxalic acid), conversion into cyanogen, 16, 46.
Oxatyl (oxalic acid), graphic and symbolical formula, 93.
Oxychloride, phosphoric, action of potassic acetate, 24.

Percentage composition, calculation from formula, 94.
Percentage composition, calculation from formula, and *vice versa*, 45, 66, 104.
Percentage composition, calculation from carbonic dioxide, and water formed in combustion, 108.
Phenol, action of zinc on, 103.
Phenol, composition of, relation to benzol, 83.
Phenylic alcohol, manufacture of, 17.
Phenylic alcohol, graphic and symbolic formula, 44, 49, 98.
Phenylic alcohol, graphic formula, 74.
Phenylic bromide, action of sodium on, 54.
Phosphoric chloride, action on ethylic alcohol, 65.
Phosphoric oxychloride, action of potassic acetate on, 24.
Potash, melted, action of acetic aldehyde on, 39.
Potassic cyanide, conversion into potassic formate, 7, 82.
Potassic cyanide, production from action of nitrogen on charcoal and potash, 43.
Potassic cyanide, action of argentic nitrate on, 44.
Potassic ferrocyanide, how obtained, 58.
Potassic formate, detection of, 15.
Potassic hydrate, action of carbonic oxide, 26.
Potassic hydrate, alcoholic solution, action on chloroform, 36.
Potassic oxalate, action of argentic nitrate on, 44.
Potassic propionate, effect of electric current on, 44.
Potassic tartrate, detection of, 15.
Potassic valeriate, production of butyl from, 37.
Propionate, potassic, production of ethyl by electric current on, 44.
Propionic acid, production from acrylic acid, 34.
Propionic acid, constitutional formula, 98.
Propionic acid, production from acetic acid, formic acid, etc., 3, 8.
Propyl, graphic formula of, 60.
Propylic alcohol, from ethylic alcohol, 32.
Prussic acid, graphic and symbolical formula for, 3.
Pyruvic acid, action of hydrogen on, 80.

Pyruvic acid, graphic formula of, 41, 60.
Pyruvic acid, transformation into lactic acid, 87.
Pyruvic series of monobasic acids, 10.

Quinine, estimation of nitrogen in, 19.
Quinine, formula and mode of extraction from cinchona bark, 34, 62.
Quinine, process for ascertaining molecular weight, 77.
Quinine, ultimate analysis and identification, 39.

Radicals, compound, 73, 84.
Radicals, dyad positive, 22, 59.
Radicals, monad negative, 17.
Radicals, monad of vinyl series, 26.
Radicals, monad positive, 17.
Radicals, organic, graphic illustration and definition, 10, 41, 94.

Salts, ethereal, names, formula, etc., 94.
Saturated, definition, 89.
Sawdust, conversion into formic acid, 8.
Silicic ethide, preparation, 39.
Silico nonyl alcohol, formula, 79.
Silico-propionic acid, graphic formula, 60.
Silicon ethyl, formula, 79.
Silicon tetrachloride, action on zinc ethyl, 109.
Silver acetate, action on ethyline dibromide, 77.
Silver, dibromo-succinate of, action of water on, 69.
Sodic butyrate, action of sulphuric acid and alcohol on, 27.
Sodic ethylate, action on ethylic iodide, 26.
Sodium, heated, action on carbonic anhydride, 36.
Spirit of wine, evidence of its containing ethyl, 102.
Stannic ethide, preparation of, 78.
Stannic methodiniodide, graphic formula of, 68.
Stibmethine, graphic and symbolical formula, 89.
Strychnine, organic analysis of, 21.
Succinic acid, constitutional formula of, 98.
Succinic acid, production of tartaric acid from, 110.
Succinic acid, series of dibasic acids, 10.

Tartaric acid, action of hydriodic acid on, 51.
Tartaric acid, detection of, 27, 64.
Tartaric acid, graphic formula of, 68.
Tartaric acid, production of succinic acid from, 110.
Tartaric acid, series of dibasic acids, 15.
Tartrate, potassic, detection of, 15.
Tetrachloride, silicon, action on zinc ethyl, 109.
Toluidine, graphic formula of, 60.
Triacid alcohols, graphic illustration, 10.
Triacid ethers, graphic illustration, 22.
Trihydric alcohols, constitution of, 99.

Urea, empirical formula and percentage composition, 2.
Urea, preparation, 98.

Valeriate, potassic, preparation of butyl from, 38.
Vinylic bromide, graphic formula, 64.
Vinylic chloride, graphic formula, 74.

Zinc, action of ethylic iodide and ethylic ether upon, 11.
Zinc, action of amylic iodide, 67.
Zinc, action of methylic iodide, 92.
Zinc ethyl, action on silicon tetrachloride, 109.
Zinc ethyl, preparation and properties, 8
Zinc methyl, action on boric ethylate, 9

CONSTABLE'S SERIES.

By SIMON S. LAURIE, M.A., F.R.S.E.,

Professor of the Theory, History, and Art of Education in the University of Edinburgh.

THE EDUCATIVE ENGLISH READING BOOKS.

		s.	d.			s.	d.
Primer .	pp. 36	0	2	Sixth Book .	pp. 320	1	8
First Book .	,, 64	0	4	Seventh Book	,, 370	2	6
Second Book	,, 108	0	6	Advanced Book	,, 400	4	0
Third Book .	,, 144	0	8	Literary Class Bk.	200	1	6
Fourth Book	,, 160	1	0	Lesson Sheets on Rollers		3	6
Fifth Book .	,, 224	1	4				

CONSTABLE'S SCIENTIFIC READING BOOK. By Professors TYNDALL, KELLAND, BALFOUR, ARCHER, etc. 2s. 6d.

RUDIMENTARY ENGLISH GRAMMAR. By the Rev. JAMES CURRIE, Principal of the Church of Scotland Training College, Edinburgh. Pp. 64, 6d.

THE PRACTICAL SCHOOL GRAMMAR. By the same Author. Pp. 128, 1s. 6d.

A PRACTICAL ARITHMETIC FOR ELEMENTARY SCHOOLS. Price 1s. 6d.; or in two parts at 6d. and 1s. each. ANSWERS, 1s. By the Rev. JAMES CURRIE, A.M., Author of 'Common School Education.'

FIRST STEPS IN ARITHMETIC. By the same Author. 6d.

SPELLING AND DICTATION CLASS BOOK; with Etymological Exercises. By an INSPECTOR OF SCHOOLS. Cloth, 1s. 3d.

BIBLE NARRATIVE IN BIBLE WORDS. Book I., 6d.; Book II., 1s.

Constable's Educative English Reading Books.

School Board Edition.

A School Board Edition of this highly approved series of Reading Books has now been issued under the personal supervision of the original Editor, and while in every essential the books remain the same, the School Board Edition is graduated more in accordance with the standards of the New Code, and contains no denominational or other feature to which Board or purely Secular Schools might object.

	s.	d.		s.	d.
PRIMER, PART I. . .	0	3	BOOK IV.	1	0
,, ,, II. . .	0	3	,, V.	1	4
BOOK I.	0	4	,, VI.	1	8
,, II.	0	6	,, VII.	2	6
,, III.	0	10	Lesson Sheets on Rollers .	3	6

'The best of all the many Series of Reading Books when the *Educating* of the Pupil is kept in view, as contradistinguished from the mere *learning to Read.*'

LONDON: W. STEWART & CO., HOLBORN VIADUCT STEPS, E.C.

W. STEWART & Co., *Educational Publishers,*

LONDON UNIVERSITY.

MATRICULATION.

A Complete Set of London University Matriculation Papers, with Specimens of Model Answers. Price 1s. Post free.

The London University Matriculation Examination. WHAT TO READ FOR IT, AND HOW TO READ IT. By WILLIAM DODDS, 1st B.A. (Lond.). Price 2s. Post Free.

Complete Guide to the Matriculation Examination in Arithmetic and Algebra. By A. L. SPARKES, B.A., B.Sc.

This is by far the most complete Guide to the Matriculation ever published. Besides a copious selection from papers (with answers), extending over thirty years, it contains an amount of Arithmetical and Algebraical matter dealing specially with training and preparing the Student for working the special character of papers proposed by the London University. Price 3s. 6d. Post free.

Complete Guide to the Mathematics of the 1st B.A. and 1st B.Sc. Examinations.

Including a Summary of the principal formulæ in Arithmetic, Algebra, Mensuration, Trigonometry, with Notes on their Proofs; adapted to the present Syllabus, and all the more important questions given during the last few years, worked out in full, as models of answering. Price 7s. 6d. Post free.

Geometrical Deductions, Riders, and Exercises, based upon Euclid, Books I.–IV.

Contains nearly 200 Deductions from Public Examination Mathematical Papers, worked out in full as examples for the Student, and Euclid, Books I.–IV. Price 3s. 6d. Post free.

Holborn Viaduct Steps, London, E.C.

W. STEWART & Co., *Educational Publishers,*

STEWART'S
MATHEMATICAL AND NATURAL PHILOSOPHY SERIES.

THIS, the most complete Mathematical Series ever issued, has occupied several years in preparation, and has been written by a number of the more eminent mathematical professors and teachers—the ripest mathematical scholarship of the age having been laid under contribution.

	s.	d.
1. Complete Treatise on Practical Geometry and Mensuration,	5	0
2. Key to the Complete Treatise on Practical Geometry and Mensuration,	6	0
3. Complete Practical Treatise on the Nature and Use of Logarithms, and on Plane Trigonometry, with Logarithmic and Trigonometrical Tables,	5	0
4. Key to Practical Treatise on the Nature and Use of Logarithms and Plane Trigonometry,	3	0
5. Advanced Treatise on Algebra,	5	0
6. Complete Key to above,	6	0
7. Elementary Practical Geometry and Mensuration,	2	6
8. Key to Practical Geometry and Mensuration,	2	6
9. Oxford and Cambridge Exam. Papers in Arith. from 1858 to 1878. Price 2s. ANSWERS, 1s.		
10. Elementary Logarithms and Trigonometry, with Logarithmic and Trigonometrical Tables,	2	6
11. Key to Elementary Logs. and Trigonometry,	2	6
12. Elementary Algebra,	2	0
13. Complete Key to Elementary Algebra,	2	6
14. Tables of Logarithms,	1	0
15. Euclid, First Four Books, with Exercises,	1	0
16. Conic Sections,	1	0

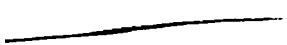
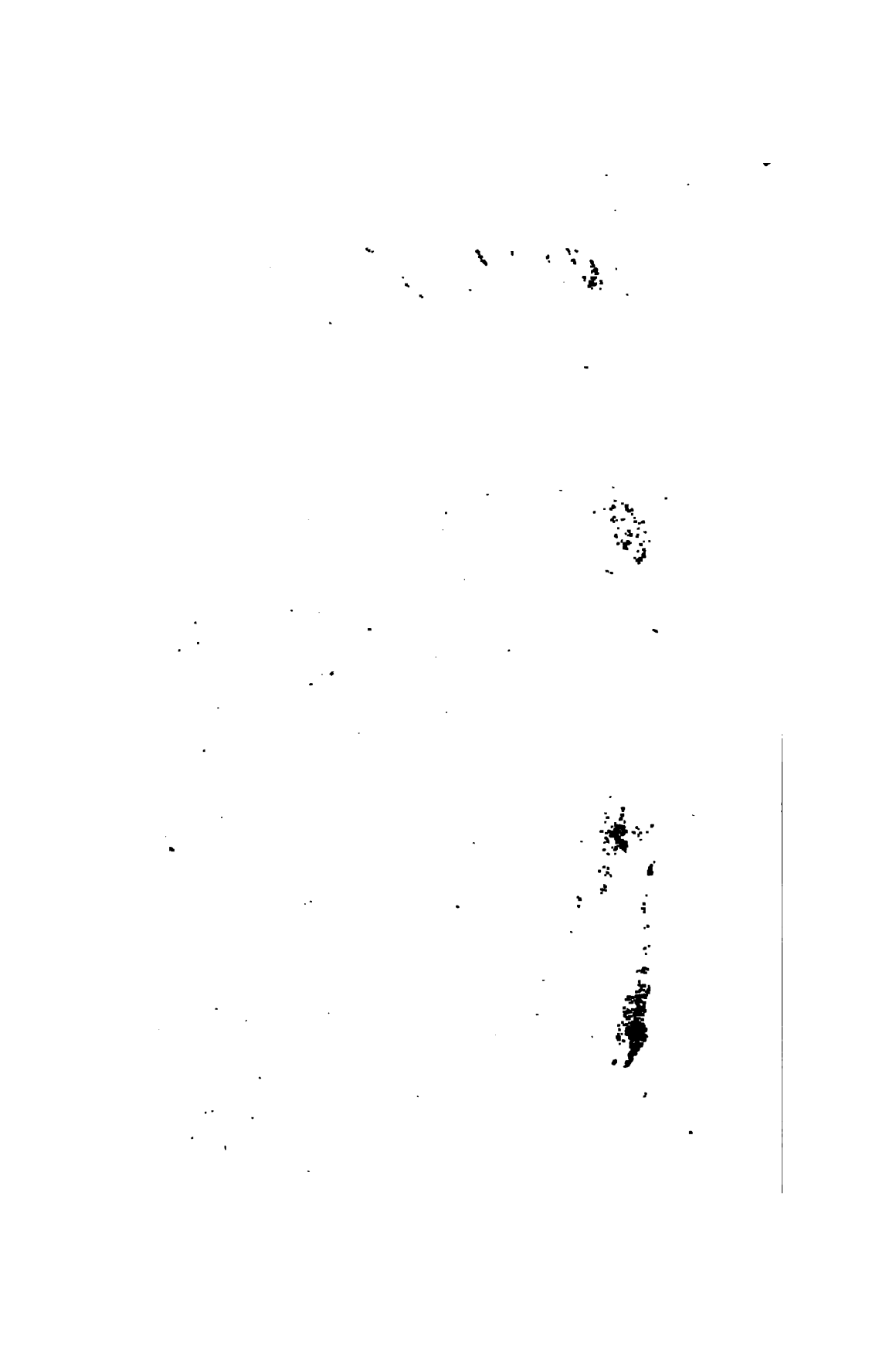
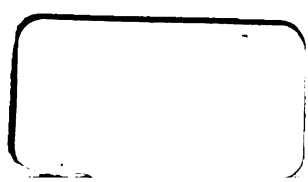
Holborn Viaduct Steps, London, E.C.

W. STEWART & Co., *Educational Publishers,*

STEWART'S
LOCAL EXAMINATION SERIES.

Edited by WALTER BESANT, M.A., Christ College, Cambridge, and Rev. R. J. GRIFFITHS, B.A., LL.B., St. John's College, Cambridge.

*** The Books of this Series 1s. each, unless otherwise specified.

1. **The Book of Physics.** By FREDERICK GUTHRIE, F.R.S. L. and E., Ph.D., Professor of Physics in the Royal School of Mines; Examiner to Science and Art Department, South Kensington; Examiner in Physics in the University of London.
2. **The Book of Chemistry.** By the Rev. J. W. HICKS, M.A. (Cantab.), M.D. (Lond.), Fellow of Sidney Sussex College, Cambridge; Demonstrator of Chemistry to the University; and formerly Lecturer to St. Thomas' Hospital.
3. **The Book of Mechanics.** By OSCAR T. THORPE, M.A., late Fellow and Lecturer of Christ College, Cambridge; Examiner to the College of Preceptors. Price 1s. 6d.
4. **The Book of Trigonometry and Mensuration.** By WILLIAM GARNETT, M.A., Fellow of St. John's College, Cambridge; University Demonstrator of Physics. Price 1s. 6d.
5. **The Book of Physical Geography.** By KEITH JOHNSTON, F.R.G.S., late Assistant Examiner, Science and Art Department, South Kensington. Price 1s. 6d.
6. **The Book of Common Prayer: Its History and Contents.** By Rev. R. J. GRIFFITHS, B.A. and LL.B.
7. **The Book of Latin.** With an Introduction to Philology. By C. A. M. FENNEL, M.A., late Fellow, Lecturer, and Examiner of Jesus College, Cambridge.
8. **The Book of Greek.** With an Introductory Essay on the Language. By A. W. ADAMS, M.A., and SAMUEL LEE, M.A., Barrister at Law, Examiner to the Inns of Court, to the Oxford and Cambridge School Examination Board; Civil Service Examiner, etc.
9. **The Book of English.** By J. M. D. MEIKLEJOHN, M.A., Professor of Education in the University of St. Andrews; Translator of Kant's 'Kritik of Pure Reason.'
10. **The Book of French.** By WALTER BESANT, M.A., Christ College, Cambridge; Examiner in French to the Cambridge Local, the Higher Local, and the Oxford and Cambridge Schools Examinations.
11. **The Book of Euclid.** By Rev. FRANCIS HARRISON, M.A., late Fellow and Tutor of Oriel College, Oxford.
12. **The Book of Algebra.** By ARTHUR J. FISHER, B.A., Scholar of Sidney Sussex College, Cambridge; Mathematical and Science Master of King's School, Ely.
13. **The Book of English Literature.** By W. STEWART ROSS, University of Glasgow, Author of 'Last Century of British History,' etc. Price 1s. 6d.
14. **The Book of English History.** By Rev. R. J. GRIFFITHS, B.A., LL.B., St. John's College, Cambridge, Joint Editor.

Holborn Viaduct Steps, London, E.C.